



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Κατασκευή και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων
βασισμένων σε νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΑΦΡΟΥΔΑΚΗ

Επιβλέπων : Δημήτρης Μ. Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Κατασκευή και χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων
βασισμένων σε νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΑΦΡΟΥΔΑΚΗ

Επιβλέπων: Δημήτρης Μ. Τσαμάκης
Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την
23^η Οκτωβρίου 2019.

.....
Δ. Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Χ. Τσάμης
Δ. Ερευνών INN

.....
Ι. Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Γεώργιος Αφρουδάκης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © 2019 Γεώργιος Αφρουδάκης
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μικρο- και νανο-ηλεκτρονικές διατάξεις και πλείστες εφαρμογές στη νανοτεχνολογία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, το οξείδιο του ψευδαργύρου διαθέτει ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων τόσο ηλεκτρικών, όσο και πιεζοηλεκτρικών, οπτοηλεκτρονικών, θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων καθώς και ιδιοτήτων αίσθησης. Επιπρόσθετα, το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να αναπτυχθεί με διάφορες μεθόδους σε μια πληθώρα νανοδομών, όπως νανοραβδία, νανοκαλώδια και νανοέλικες. Η ποικιλομορφία των νανοδομών και ο συνδυασμός των ιδιοτήτων του καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ως ένα ιδιαίτερα πολυπροσρμοστικό και ελκυστικό υλικό για μια πληθώρα εφαρμογών.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία αναπτύχθηκαν νανοδομές οξειδίου του ψευδαργύρου μέσω της υδροθερμικής μεθόδου/sol gel πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και χαρτιού. Στη συνέχεια οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα αίσθησης αερίων, συγκεκριμένα υδρογόνου και υγρασίας, ενώ στην περίπτωση των διατάξεων σε υπόστρωμα πυριτίου πραγματοποιήθηκε και νόθευση λιθίου με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασής του στον μηχανισμό αίσθησης.

Συγκεκριμένα, για τις διατάξεις σε πυρίτιο, παρατηρήθηκε εξάρτηση της μορφολογίας των διατάξεων από την συγκέντρωση του διαλύματος παρασκευής και αντίστοιχη μείωση της ευαισθησίας των αισθητήρων, της τάξης του $x/10$, με την αύξηση της συγκέντρωσης από 40mM σε 100mM. Με την ενσωμάτωση λιθίου στις διατάξεις παρατηρήθηκε αντίστοιχη μείωση της ευαισθησίας.

Τέλος, για τις διατάξεις σε υπόστρωμα χαρτιού, παρατηρήθηκε εξάρτηση της αντίστασης και απόκρισης στην υγρασία από την μορφολογία της επιφάνειας του χαρτιού: το λιγότερο πυκνό χαρτί εμφάνισε μεγαλύτερη απόκριση και γρηγορότερους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς. Επίσης η εναπόθεση διαδοχικών στρωμάτων ZnO στις διατάξεις οδήγησε σε αντίστοιχα μειούμενη απόκριση, έως και πλήρη ουδετεροποίηση σε περιβάλλον υγρασίας.

Λέξεις Κλειδιά

Οξείδιο ψευδαργύρου, Αισθητήρες Υδρογόνου, Αισθητήρες υγρασίας, Νανοδιατάξεις,
Ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων, Υδροθερμική εναπόθεση, Μέθοδος sol gel, Νόθευση λιθίου,
Αισθητήρες υποστρώματος χαρτιού

Abstract

Zinc Oxide (ZnO) is a very promising material for micro- and nano-electronic devices and many applications in nanotechnology. This is due to the fact that ZnO has a unique combination of electrical, piezoelectric, optoelectrical, thermoelectric and sensing attributes. Moreover, ZnO can be grown with various methods in many different nanostructures, like nanorods, nanowires and nanofins. For these reasons ZnO is a very attractive material both in research and in applied technologies.

In this work we explored the gas sensing attributes of hydrothermally grown ZnO nanowires, both in silicon and in paper substrates. We also investigated the possible effects in the sensing mechanism of introducing Lithium doping in the devices.

Specifically, for the silicon devices, we observed the dependence of the morphology of the nanostructures on the solution concentration and a respective reduction of the sensor sensitivity, approximately an order of magnitude less, by increasing concentration from 40mM to 100mM. Incorporating lithium in the device also led to reduced sensitivity.

Finally, for the paper devices, we observed the dependence of sensor resistance and response to humidity on the surface structure of the paper: Less dense paper led to a greater response and faster response and settle times. Also, depositing more layers of ZnO on the devices led to a respective decrease in sensor response, up to the complete passivation with regard to humidity.

Keywords

Zinc Oxide, Hydrogen sensors, Humidity sensors, Nanostructures, Metal oxide semiconductors, Hydrothermal growth, Sol gel method, Lithium doping, Paper substrate sensors

Ευχαριστίες

Η πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ως έχει δεν θα είχε καταστεί δυνατή χωρίς τη συμβολή των παρακάτω προσώπων. Οφείλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δ. Τσαμάκη, της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ για την ευκαιρία, τη στήριξη καθώς και τη βοήθεια που προσέφερε, τον Δρ. Χ. Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και την Δρ. Ε. Μακαρώνα, Ερευνήτρια του INN, για την ουσιαστική καθοδήγηση που προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής και συγγραφικής διαδικασίας και τέλος την Δρ. Β. Τσούτη καθώς και τον Δρ. Γ. Νιάρχο για την σημαντική συμβολή τους κατά τη διάρκεια της πειραματικής και συγγραφικής διαδικασίας.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Λέξεις Κλειδιά.....	6
Abstract	7
Keywords.....	7
Ευχαριστίες.....	8
Περιεχόμενα	9
Κατάλογος εικόνων	11
Κατάλογος πινάκων.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
1.1 Νανοτεχνολογία	15
1.2 Αισθητήρες αερίων	19
1.1.1 Αισθητήρες ημιαγώγιμων στρωμάτων (οξειδίων μετάλλων)	20
1.1.2 Αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Waves, SAW)	22
1.1.3 Αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών	25
1.1.4 Οπτικοί αισθητήρες αερίων	26
1.1.5 Αισθητήρες μηχανικού τύπου (μικρο-μηχανικές διατάξεις).....	28
1.1.6 Αισθητήρες ηλεκτρολυτικού τύπου (ηλεκτροχημικοί)	29
1.1.7 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑΣ.....	33
2.1 Γενικά για αισθητήρες MOS.....	33
2.1.1 Τεχνολογία λεπτών/παχέων στρωμάτων.....	34
2.1.2 Μηχανισμός ανίχνευσης	34
2.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων.....	40
2.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	47
2.2.1 Ιδιότητες.....	47
2.2.2 Χρήσεις	53
2.2.3 ZnO σε αισθητήρες αερίων	55
2.2.4 Μέθοδοι σύνθεσης	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	67
3.1 Γενικές αρχές κατασκευής διατάξεων πυριτίου.....	67
3.1.1 Εισαγωγικά για το πυρίτιο	67
3.1.1 Λιθογραφία	70
3.1.2 Εναπόθεση μετάλλων.....	76
3.2 Πειραματική διαδικασία - κατασκευή αισθητήρων πυριτίου	78
3.2.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων	78
3.2.2 Δημιουργία νανοδομών ZnO	79

3.2.3	Πειραματικές διατάξεις.....	85
3.3	Μετρήσεις	90
3.3.1	Μετρήσεις σε περιβάλλον υγρασίας	90
3.3.2	Μετρήσεις σε περιβάλλον H_2	92
3.4	Νόθευση με λίθιο	94
3.4.1	Εισαγωγικά για νόθευση του ZnO	94
3.4.2	Δημιουργία νανοδομών ZnO με πρόσμιξη Li	95
3.4.3	Μετρήσεις σε περιβάλλον υγρασίας	97
3.4.4	Μετρήσεις σε περιβάλλον H_2	98
3.5	Συμπεράσματα	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΧΑΡΤΙΟΥ.....		103
4.1	Εισαγωγή στις τεχνολογίες υποστρώματος χαρτιού	103
4.1.1	Τεχνολογίες ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού.....	104
4.1.2	Σύνθεση των νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού	104
4.1.3	Εφαρμογές διατάξεων ZnO βασισμένων σε υπόστρωμα χαρτιού	107
4.2	Πειραματικό μέρος - κατασκευή αισθητήρων χαρτιού.....	118
4.2.1	Κατασκευή ηλεκτροδίων	118
4.2.2	Ανάπτυξη νανοδομών ZnO	119
4.3	Χαρακτηρισμός των διατάξεων	120
4.3.1	Διερεύνηση της μορφολογίας των υμενίων ZnO στο χαρτί.....	120
4.3.2	Δομικά χαρακτηριστικά μη επικαλυπτόμενων διατάξεων.....	121
4.4	Μετρήσεις	123
4.4.1	Πειραματική διάταξη	123
4.4.2	Μετρήσεις υγρασίας σε μη επικαλυπτόμενες διατάξεις	124
4.4.3	Μετρήσεις διατάξεων με υμένια ZnO	127
4.5	Συμπεράσματα	130
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ		133
5.1	Συμπεράσματα	133
5.2	Προοπτικές.....	135
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		137

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1 Νανο-κλίμακα και νανοδομές.....	15
Εικόνα 1.2 Ακολουθία εικόνων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος του Eigler για να κατασκευάσει μια σχηματοποιημένη συστοιχία ατόμων ξένου σε μια επιφάνεια (110) νικελίου προκειμένου να διευκρινιστεί το λογότυπο IBM.....	18
Εικόνα 1.3 Απεικόνιση μονοφλοϊκού και πολυφλοϊκού νανοσωλήνα άνθρακα.....	19
Εικόνα 1.4 Εγκάρσια τομή ενός αισθητήρα MOS που αποτελείται από ένα σύνολο ηλεκτροδίων, ένα μικρο-θερμαντήρα και την επιφάνεια ανίχνευσης που είναι κατασκευασμένος σε λεπτή αιωρούμενη μεμβράνη με τεχνολογία μικρο-ηλεκτρομηχανικού συστήματος (MEMS). Η μεταβολή της αγωγιμότητας του υλικού ανίχνευσης λόγω της αλληλεπίδρασης με τις προς ανάλυση ουσίες είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των αναλυτών στο περιβάλλον του αισθητήρα.....	21
Εικόνα 1.5 Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ακουστικού αισθητήρα (α) κάτοψη και (β) πλάγια όψη. Ο συντονιστής κρυστάλλου χαλαζία είναι τοποθετημένος μεταξύ δύο χρυσών ηλεκτροδίων (κίτρινο). Η επιφάνεια ανίχνευσης λεπτής μεμβράνης στην κορυφή του αισθητήρα (μπλε) προσελκύει αναλυτές, μεταβάλλοντας τη μάζα η οποία μετράται μέσω της μετατόπισης της συχνότητας συντονισμού του αισθητήρα.....	23
Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα αερίου SAW που αποτελείται από δύο συστοιχίες ανακλαστήρων.....	25
Εικόνα 1.7 Σχηματική όψη ενός αισθητήρα που μετρά την αντίσταση του υλικού ανίχνευσης που μεταβάλλεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που συνδέονται έπειτα από την έκθεσή τους στους επιθυμητούς αναλύτες.....	26
Εικόνα 1.8 Σχηματική άποψη αισθητήρων οπτικών ινών. Το φως ανιχνευτή εισέρχεται στην οπτική ίνα με αρχικό μήκος κύματος λ_0 και εισάγεται στο υλικό ανίχνευσης. Το μήκος κύματος του φωτός μετατοπίζεται υπό την επίδραση της μεταβολής των οπτικών ή οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων της μεμβράνης ανίχνευσης από αναλύτες.....	27
Εικόνα 1.9 Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα φωτονικού κρυστάλλου. Φωτονικοί κρύσταλλοι (PhC) με περιοδικά μικρο- ή νανο-μοτίβα τοποθετούνται μεταξύ της πηγής φωτός και του ανιχνευτή. Οι αέριοι αναλύτες μπορούν να περάσουν μέσω των μοτίβων ή να συμπυκνωθούν στα μοτίβα όπου μεταβάλλουν το δείκτη διάθλασης n ή την απόσταση πλέγματος της περιοδικής δομής d . Η μεταβολή της περίθλασης ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή βάσει του νόμου Bragg.....	28
Εικόνα 1.10 Μικρο-μηχανικοί αισθητήρες με Pt ή Au στις δύο επιφάνειες.....	29
Εικόνα 1.11 Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού αισθητήρα.....	30
Εικόνα 2.1 Διάγραμμα της κάμψης της ζώνης μετά τις χημιορροφήσεις των φορτισμένων ειδών (οξυγόνο). Τα E_C , E_V και E_F υποδηλώνουν την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας, της ζώνης σθένους και του επιπέδου Fermi αντίστοιχα, ενώ το Δ_{air} υποδηλώνει το πάχος της επιφάνειας φορτίου-χώρου και το $eV_{surface}$ υποδηλώνει το πιθανό φράγμα. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας αντιπροσωπεύονται από το e και το $+$ αντιπροσωπεύει τις θέσεις του δότη.....	35
Εικόνα 2.2 Δομικά μοντέλα και μοντέλα ζώνης αγωγίμου μηχανισμού κατά την έκθεση σε αέριο αναφοράς (α) με ή (β) χωρίς CO.....	37
Εικόνα 2.3 Απόκριση των αισθητήρων μεμονωμένων ή σύνθετων αερίων σε 5 ppm ατμούς αιθανόλης σε 100% σχετική υγρασία (RH).	41
Εικόνα 2.4 Εξάρτηση από την θερμοκρασία της ευαισθησίας των σύνθετων υλικών SnO_2 , ZnO και $ZnO-SnO_2$ για την ανίχνευση CO (200 ppm). Το 20 ZT σημαίνει 20 mol% ZnO -80 mol% SnO_2 και τα άλλα (60ZT, 80ZT, 90 ZT) αντίστοιχα.....	41
Εικόνα 2.5 Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην ευαισθησία του αισθητήρα αερίου για το CO	42
Εικόνα 2.6 Διακύμανση της ευαισθησίας με μέσο μέγεθος σωματιδίων.....	42
Εικόνα 2.7 Σχέση μεταξύ της ευαισθησίας αισθητήρα SnO_2 στους 300 °C με τη συγκέντρωση H_2 για διαφορετικές τιμές του λόγου του εμβαδού επιφάνειας/ του όγκου του υποστρώματος.....	44
Εικόνα 2.8 Μηχανισμός ανίχνευσης αερίων στην ατμόσφαιρα με αισθητήρα SnO_2 (α) C_2H_2 και (β) C_2H_2 και υγρασίας.....	45

Εικόνα 2.9 Απόκριση του αισθητήρα SnO_2 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις C_2H_2 και σε διαφορετική σχετική υγρασία ατμόσφαιρας (RH%)	45
Εικόνα 2.10 Απόκριση αερίου σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του πορώδους αισθητήρα νανοπλάκας ZnO σε 100 ppm χλωροβενζόλιο και αιθανόλη	46
Εικόνα 2.11 Σχετική μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα SnO_2 πάχους 100nm λόγω έκθεσης σε βηματική μεταβολή της υγρασίας (9 → 32g/m ³) για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες (600 °C & 1000 °C). Θερμοκρασία λειτουργίας 460 °C.	47
Εικόνα 2.12 Διάφορες νανοδομές του οξειδίου του ψευδαργύρου.	48
Εικόνα 2.13 Διάγραμμα φάσεων του δυαδικού συστήματος Zn-O σε υδροστατική πίεση 0,1 MPa.....	49
Εικόνα 2.14 Μοντέλο κρυσταλλικής δομής βουρτσίτη του ZnO και τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης 1D νανοδομών ZnO και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα.....	50
Εικόνα 2.15 Κρυσταλλική δομή του ZnO : (a) ορυκτό άλας, (b) σφαλερίτης και (c) βουρτσίτης.	51
Εικόνα 2.16 (α) Πλευρική όψη (επάνω) και άνω όψη (κάτω) των τριών διαφορετικών επιφανειών των κρυστάλλων ZnO (τα κόκκινα και μπλε άτομα αντιπροσωπεύουν το O και τον Zn, αντίστοιχα). Σχηματική απεικόνιση των κρυσταλλικών επιφανειών σε: (b) εξαγωνική δομή ZnO νανοπλάκων και (c) σε νανοσωλήνες ZnO	52
Εικόνα 2.17 Σχηματική απεικόνιση αισθητήρα αναγωγικών αερίων.....	55
Εικόνα 2.18 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση του CH_4 και του CO	56
Εικόνα 2.19 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση της NH_3 και του H_2S	57
Εικόνα 2.20 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση του O_2 και του NO_2	58
Εικόνα 2.21 Τυπικές μέθοδοι ‘υγρής χημείας’ για τη σύνθεση νανοδομών 3D ZnO . a) Συγκαταβύθιση, b) μικρογαλακτώματα, c) υδροθερμική / σολβοθερμική d) sol-gel e) χημική εναπόθεση και f) ηλεκτροχημική εναπόθεση.....	59
Εικόνα 2.22 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής για την ανάπτυξη των οξειδίων νανοδομών των οξειδίων με την μέθοδο VSS.	60
Εικόνα 2.23 Σχηματική απεικόνιση ανάπτυξης Si από την αντίδραση του SiCl_4 και H_2 στην αέρια φάση. Αυτή η αντίδραση καταλύεται από σταγονίδια Au-Si τα οποία εναποτίθεται επί της επιφάνειας του υποστρώματος πριν την ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων.	61
Εικόνα 2.24 Φωτογραφίες SEM από nanowires που καλλιεργήθηκαν (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C και η πίεση ανάπτυξης ήταν 5 Torr. (e) 6,0 Torr στους 800 °C, (f) 4.0 Torr στους 800 °C. Όλες οι εικόνες χρησιμοποιούν μία γραμμή κλίμακας των 500 nm. Ένα μίγμα αργού και οξυγόνου με αναλογία ροής 6 χρησιμοποιείται ως αέριο εργασίας και η συχνότητα επανάληψης λείζερ είναι 5 Hz.	62
Εικόνα 2.25 Τυπικές 3D απεικονίσεις νανοδομών ZnO που σχηματίστηκαν με μεθόδους ‘υγρής χημείας’: (a-d) μικρογαλακτώματα, (e) υδροθερμική μέθοδος, (f) υδροθερμική μέθοδος με ιόντα, (g) sol-gel μέθοδος, (h, i) ηλεκτροχημική εναπόθεση και (j) χημική εναπόθεση	66
Εικόνα 3.1 Πυρίτιο στην αρχική του μορφή.	67
Εικόνα 3.2 Δισκία πυριτίου.....	68
Εικόνα 3.3 Σχηματική άποψη μιας διαδικασίας κατασκευής αισθητήρα αερίου MOS α) θερμική οξείδωση δισκίου πυριτίου, β) φωτολιθογραφία ακολουθούμενη από εναπόθεση μικρο-θερμαντήρα, γ) διαδικασία lift-off, δ) εναπόθεση λεπτού στρώματος SiO_2 , ε) φωτολιθογραφία και μεταφορά μοτίβου/σχεδίου μικρο-ηλεκτροδίων, ακολουθούμενα από διαδικασία lift-off, (στ) χάραξη και απόθεση του αισθητήριου υλικού στα ηλεκτρόδια.....	69
Εικόνα 3.4 Σχηματική άποψη του μηχανισμού αρνητικής και θετικής αντίστασης των φωτογραφιών.	71
Εικόνα 3.5 Σχέδιο μιας ακολουθίας της διεργασίας της λιθογραφίας για το σχηματισμό στρώματος/υλικού λεπτού υμενίου.....	73
Εικόνα 3.6 Βασικά στάδια της τεχνικής liftoff.....	74
Εικόνα 3.7 Δισκίο Si μετά από διαδικασία liftoff για επιφάνεια ανίχνευσης ZnO	74
Εικόνα 3.8 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας της λιθογραφίας.....	75
Εικόνα 3.9 (a) δισκίο Si σε σύστημα επίστρωσης (spin coater), (b) δισκίο Si σε φούρνο για ψήσιμο, (c) ευθυγράμμιση μάσκας για μεταφορά μοτίβων και (d) επεξεργασμένο δίσκο	76
Εικόνα 3.10 Σχηματική απεικόνιση ισότροπης και ανισότροπης χάραξης λεπτής μεμβράνης.....	77
Εικόνα 3.11 (a) Η τελική μορφή του δισκίου με τα ηλεκτρόδια (b) Λεπτομέρεια των ηλεκτροδίων.....	79
Εικόνα 3.12 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης ZnO νανοκρυστάλλων με την υδροθερμική πάνω σε υποστρώμα Au	80

Εικόνα 3.13 (a) κάλυψη των ηλεκτροδίων με θετική λιθογραφία (b) seeding layer μετά το etching με χρήση οξικού οξέως.....	81
Εικόνα 3.14 Η τελική διάταξη με τα νανοραβδία ZnO σε οπτικό μικροσκόπιο	84
Εικόνα 3.15 Διάταξη τοποθετημένη σε PCB μέτρησης και συνδεδεμένη με wire bonding με τους ακροδέκτες του.	85
Εικόνα 3.16 Θάλαμος μέτρησης και PCB με αισθητήρα.....	86
Εικόνα 3.17 Η συνολική πειραματική διάταξη για μέτρηση H_2	87
Εικόνα 3.18 Η συνολική πειραματική διάταξη για μέτρηση υγρασίας.....	88
Εικόνα 3.19 Το πρόγραμμα ελέγχου του πειράματος; στο πάνω μέρος είναι ο πίνακας ελέγχου με επιλογές για τη ροή σε κάθε MFC, τον αριθμό των βημάτων και τις χρονικές περιόδους, και στο κάτω μέρος η γραφική παράσταση της αντίστασης του αισθητήρα ως προς το χρόνο.	89
Εικόνα 3.20 Διαδοχικοί παλμοί με αυξανόμενο rH σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM	90
Εικόνα 3.21 Διαδοχικοί παλμοί με αυξανόμενο rH σε δείγμα συγκέντρωσης 100mM	91
Εικόνα 3.22 Παλμοί με μειούμενη περιεκτικότητα H_2 σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM	92
Εικόνα 3.23 Παλμοί με μειούμενη περιεκτικότητα H_2 σε δείγμα συγκέντρωσης 100mM	93
Εικόνα 3.24 Διαδοχικοί παλμοί με rH=60% σε δείγμα συγκέντρωσης ZnO=40mM και νόθευσης Li=40mM.....	97
Εικόνα 3.25 Παλμοί αυξανόμενης υγρασίας σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM και νόθευσης Li=40mM... ..	97
Εικόνα 3.26 Παλμοί μειούμενης περιεκτικότητας H_2 σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM και νόθευσης Li=20mM.....	98
Εικόνα 3.27 Σύγκριση του λόγου $\Delta R/R_0$ διατάξεων σε περιβάλλον υγρασίας	99
Εικόνα 3.28 Σύγκριση του λόγου $\Delta R/R_0$ διατάξεων σε περιβάλλον υδρογόνου	100
Εικόνα 4.1 Υδροθερμική μέθοδος και χαρακτηρισμός των νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού. (α) Σχηματική πειραματική ρύθμιση της υδροθερμικής μεθόδου (b) Εικόνα SEM καθαρού υποστρώματος χαρτιού κυτταρίνης (c) εικόνες SEM χαμηλής και (d) υψηλής μεγέθυνσης των νανοδομών ZnO σε χαρτί μετά από 15ωρη ανάπτυξη (e) TEM απεικόνιση της αυξημένης δομής πλέγματος ZnO (f) φάσμα EDS ενός υδροθερμικώς ανεπτυγμένου ZnO	107
Εικόνα 4.2 Νανογεννήτρια ZnO. (α) Εικόνα SEM των νανοδομών ZnO σε διπλοστοιβάδα χρυσού/αλουμινίου στο χαρτί. (b) Σχηματικό διάγραμμα της νανογεννήτριας ZnO με βάση το χαρτί. (c) Φωτογραφία των κατασκευαζόμενων νανογεννητριών ZnO με βάση το χαρτί. (d) Φωτογραφία της πειραματικής εγκατάστασης για δοκιμές με νανογεννήτρια. (e) Πυκνότητα ρεύματος εξόδου της νανογεννήτριας υπό την εφαρμογή μηχανικής δύναμης, με διαφορετική σύνδεση πολικότητας μετρητή ρεύματος	108
Εικόνα 4.3 Νανογεννήτρια ZnO με βάση το χαρτί Σχηματικά διαγράμματα (α) του setup της μέτρησης και (b) της σχεδιασμένης νανογεννήτριας. (c) η μετρημένη τάση εξόδου σε τρεις διαφορετικές συχνότητες ($f_1 < f_2 < f_3$). (d) το μετρούμενο ρεύμα εξόδου σε τρεις διαφορετικές συχνότητες ($f_1' < f_2' < f_3'$).....	110
Εικόνα 4.4 Νανογεννήτριες ZnO - nanotrees (ZTNG). (α) Σχηματικό διάγραμμα της ροής σύνθεσης των ZnO. (b) η τάση εξόδου των νανογεννητριών ZnO (ZWNG) υπό συνθήκες δοκιμής. c) η τάση εξόδου των ZTNG στην κατάσταση δοκιμής που είναι ίδια με εκείνη των ZWNG.....	111
Εικόνα 4.5 Αισθητήρας καταπόνησης/παραμόρφωσης ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής εγκατάστασης για τη μέτρηση της ηλεκτρικής ισχύος του αισθητήρα υπό στατική φόρτιση. (b) Καμπύλες ρεύματος εξόδου του αισθητήρα και της εφαρμοζόμενης καταπόνησης. (c) Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής εγκατάστασης για τη μέτρηση της ηλεκτρικής ισχύος του αισθητήρα υπό δυναμική φόρτιση. (d) Τρέχουσα απόκριση του αισθητήρα υπό δυναμική φόρτιση με τη συχνότητα 1Hz.	112
Εικόνα 4.6 Πινακίδιο αφής ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματική άποψη του πλακιδίου αφής ZnO με βάση το χαρτί. (b) Τυπική έξοδος ρεύματος κατά την επανειλημμένη πίεση των δακτύλων. (c) Επιφάνεια αφής με 10 κουμπιά χαρτιού, η αντίστοιχη λυχνία LED ανάβει με το πάτημα ενός κουμπιού. (d) Το ρεύμα εξόδου σταθεροποιείται μετά από 600 πιέσεις και χωρίς περαιτέρω υποβάθμιση έως 2000 επαναλαμβανόμενες πιέσεις	114
Εικόνα 4.7 Αισθητήρα βημάτων ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματική αναπαράσταση του κυκλώματος ενσωματωμένου αισθητήρα βημάτων με ασύρματη επικοινωνία. (b) Φωτογραφία της πειραματικής εγκατάστασης. (c) Η τάση εξόδου ως συνάρτηση του χρόνου σε βήματα όταν συνδέεται ο ενισχυτής.	

(d) Το LED φωτισμού που τροφοδοτείται από ηλεκτρικές ενέργειες που συλλέγουν από τα βήματα.	115
Εικόνα 4.8 Αισθητήρας υπεριώδους ακτινοβολίας ZnO με βάση το χαρτί. (α) Φωτογραφία κατασκευασμένου αισθητήρα και δοκιμή εγκατάστασης. (b) Εικόνα SEM χαρτιού επικαλυμμένου με ZnO. (c) ρεύμα εξόδου ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης με ή χωρίς ZnO υπό υπεριώδες φως. (d) Φωτοευαισθησία σε διαφορετικό μήκος κύματος.	116
Εικόνα 4.9 Σύγκριση της απόκρισης ενός νανοσύρματος SnO ₂ σε συνθήκες φωτισμού από υπεριώδη ακτινοβολία και σε θερμοκρασία δωματίου και χωρίς πηγή φωτός στους 175 °C σε παλμό 5ppm NO ₂ . (Ενθετο) Εικόνα SEM ενός νανοσύρματος συνδεδεμένου σε διάταξη 4 ^{ov} ακροδεκτών.	117
Εικόνα 4.10 Διαδικασία παρασκευής ηλεκτροδίων: (α) υπόστρωμα χαρτιού (b) εναπόθεση στρώματος Au (c) σχεδίαση ηλεκτροδίων μέσω μικρομηχανικής laser (d) εναπόθεση ZnO και δημιουργία στρώματος νανοσωματιδίων (e) φωτογραφία της τελικής διάταξης (2 αισθητήρες σε κέρμα των 5 λεπτών (f) εικόνα SEM του τελικού υμενίου ZnO	120
Εικόνα 4.11 (α) Κατανομή μεγέθους των εναιωρούμενων νανοσωματιδίων ZnO σε sol-gel (b) εικόνα SEM ενός δείγματος πυριτίου με IDEs στο οποίο έχουν γίνει 15 επιστρώσεις σωμάτων ZnO από sol-gel 40mM.....	121
Εικόνα 4.12 Φάσματα EDX απλού (80gsm) και στιλπνού (200gsm) χαρτιού.....	122
Εικόνα 4.13 Εικόνες SEM των (α) χαρτιού 80gsm και (b) χαρτιού 200gsm. Οι (c) και (d) είναι υψηλότερες μεγεθύνσεις του κάθε αντίστοιχου υμενίου.	123
Εικόνα 4.14 (α) Αλλαγή της αντίστασης του απλού χαρτιού σε περιβάλλον υγρασίας 20% έως 70% (b) απόκριση και των δύο τύπων χαρτιού σε συνάρτηση της υγρασίας.....	124
Εικόνα 4.15 (α) χρόνος απόκρισης και (b) χρόνος επαναφοράς για μη επικαλυπτόμενες διατάξεις για το απλό (τρίγωνα) και το στιλπνό (κύκλοι) χαρτί.	126
Εικόνα 4.16 Αλλαγή στην αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων σε συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων ZnO που εναποτέθηκαν και στους δύο τύπους χαρτιού.....	128
Εικόνα 4.17 Αλλαγές στην αντίσταση για (α) το χαρτί των 80gsm επιστρωμένο με 1 (κενοί κύκλοι), 5 (κενά τετράγωνα) και 10 (κενά τρίγωνα) στρώματα ZnO σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας και (b) παρόμοια στο χαρτί των 200gsm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σταθερά χρονικά τμήματα των 30 λεπτών.....	129

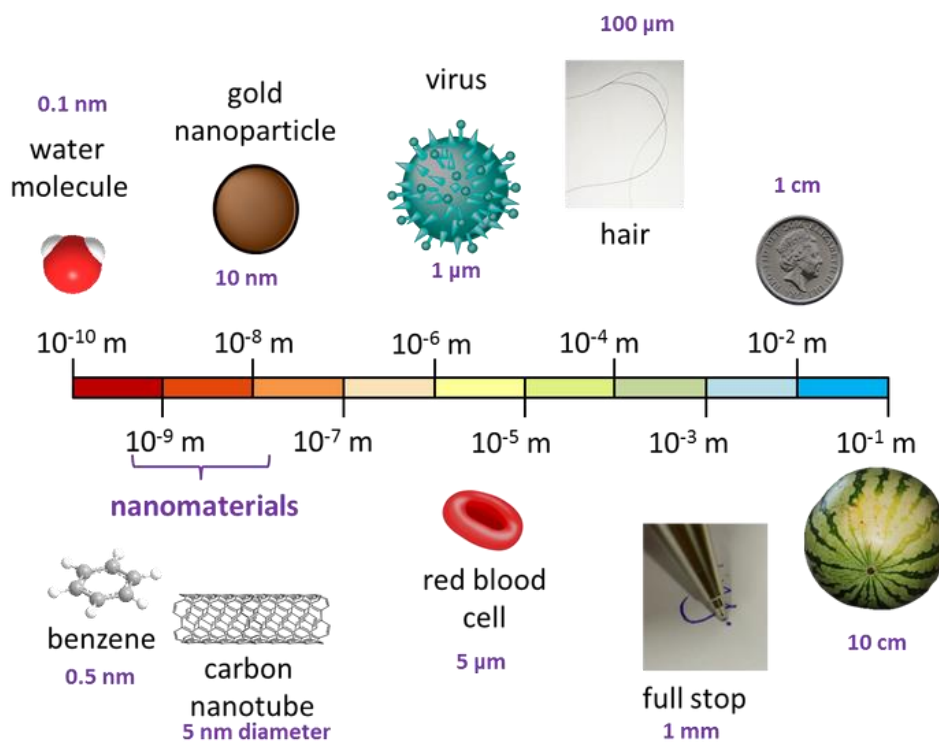
Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1 Ιδιότητες κρυσταλλικής δομής του ZnO.....	49
Πίνακας 2.2 Βασικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου.	53
Πίνακας 3.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων διατάξεων με τη βοήθεια του SEM (α) δείγμα με συγκέντρωση C=40mM (b) δείγμα με συγκέντρωση C=100mM.....	84
Πίνακας 3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων διατάξεων με τη βοήθεια του SEM (α) δείγμα με συγκέντρωση C=40mM (b) δείγμα με συγκέντρωση C=100mM (c) δείγμα με συγκέντρωση ZnO C=40mM και συγκέντρωση Li C=40mM.....	96
Πίνακας 3.3 Σύγκριση ευαισθησίας των διατάξεων: εκατοστιαία μεταβολή της αντίστασης (α) ανά μεταβολή 10% της σχετικής υγρασίας και (b) ανά μεταβολή 500ppm H ₂	100
Πίνακας 4.1 Απόδοση ανίχνευσης υγρασίας διάφορων αισθητήρων κατασκευασμένων σε υπόστρωμα χαρτιού.....	127

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Νανοτεχνολογία

Με τον όρο νανοτεχνολογία εννοούμε την επιστήμη, την μηχανική και την τεχνολογία στην νανοκλίμακα, σε δομές δηλαδή, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 1 και 100 nm, της τάξεως δηλαδή των 10^{-9} m. Οι διαστάσεις αυτές μπορούν να κατανοηθούν πιο εύκολα αναφέροντας ότι 1 nm ισοδυναμεί περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνου (H) που βρίσκονται σε σειρά (Εικόνα 1.1). Ο όρος νανοσωματίδια αναφέρεται συνήθως στα σωματίδια που έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 nm σε τουλάχιστον μία διάσταση. Τα νανοϋλικά αποτελούν τα κυριότερα προϊόντα της νανοτεχνολογίας και μπορούν να ταξινομηθούν ως σωματίδια, σωλήνες, ράβδοι ή ίνες στη νανο-κλίμακα.



Εικόνα 1.1 Νανο-κλίμακα και νανοδομές.

Ο Richard Feynman θεωρείται ο πατέρας της νανοτεχνολογίας, ο οποίος έκανε μία πρώτη επιστημονική αναφορά χωρίς την απόδοση του όρου “νανοτεχνολογία” στο λόγο που έδωσε

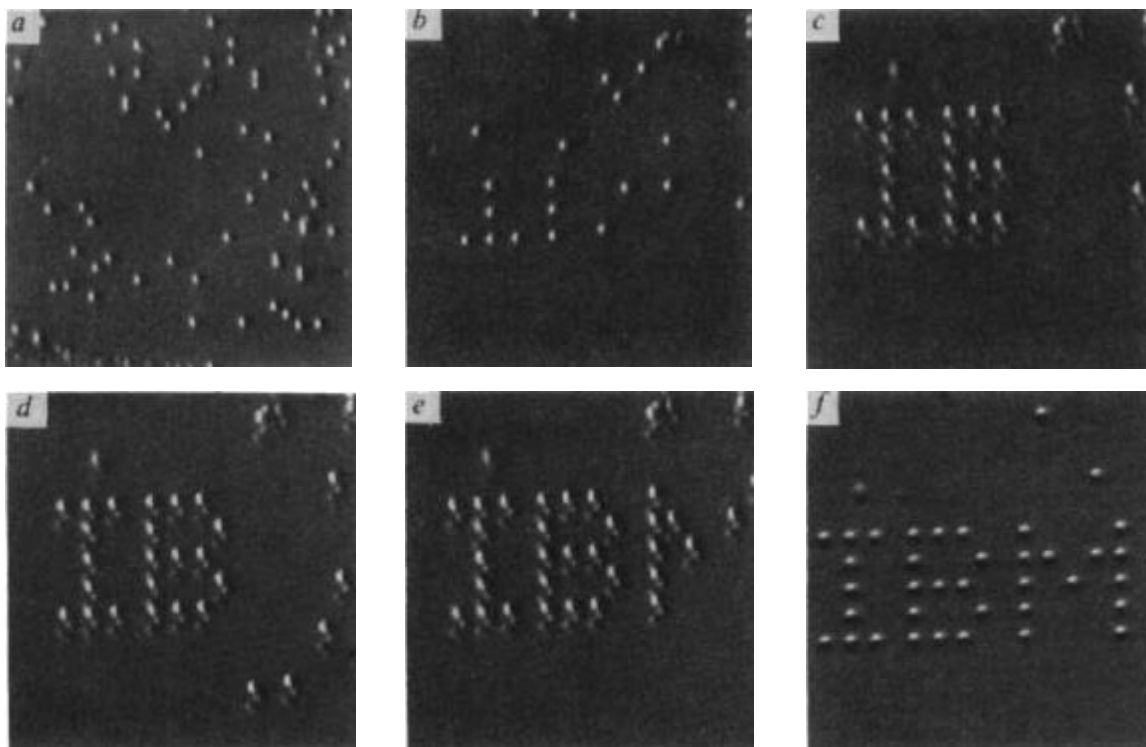
στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Καλιφόρνιας στις 29 Δεκεμβρίου 1959 με τίτλο "There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics". Προτάθηκε μια νέα περιοχή της στερεάς κατάστασης της φύσης, στην οποία είχε πραγματοποιηθεί περιορισμένη έρευνα, αλλά είχε τη δυνατότητα να διδάξει τους επιστήμονες σε μεγάλο βαθμό 'περίεργα φαινόμενα σε σύνθετες καταστάσεις'. Ο λόγος ξεκίνησε με την παράθεση του προβλήματος του 'χειρισμού και του ελέγχου των πραγμάτων σε ατομική κλίμακα'. Ο Feynman προσομοίωσε τη νέα περιοχή της στερεάς κατάστασης της φύσης με ένα κεφάλι μίας καρφίτσας όπου μπορούν να αποθηκευτούν πληροφορίες που αντιστοιχούν σε ολόκληρες εγκυκλοπαίδειες. Αναφέρθηκε στους περιορισμούς του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και την ανάγκη να κατανοήσει και να εξετάσει το κεφάλι της καρφίτσας μέσω της ανάπτυξης νέων μεθόδων ανάλυσης σε ατομικό επίπεδο. Ο Feynman ανέφερε ότι οι ιδιότητες της ύλης που αποτελείται από λίγα μόνο άτομα δεν θα υπακούουν πλέον στους κλασσικούς κανόνες της φυσικής, ανοίγοντας ένα νέο πεδίο ιδιοτήτων και εφαρμογών για τα υλικά. Ανέμεινε προβλήματα σχετικά με τη λίπανση σε κινητήρες σε νανο-κλίμακα λόγω του αυξημένου ιξώδους των ρευστών και επίσης προέβλεψε προβλήματα ηλεκτρικής αντίστασης στην κατασκευή ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μικρής κλίμακας. Ο Feynman εισήγαγε μια αλλαγή στον τρόπο με τον οποίο οι επιστήμονες έβλεπαν την επιστήμη και το όραμά του ήταν η προσέγγιση του νέου πεδίου από 'από τη βάση προς την κορυφή' για τη δημιουργία νέων μορίων. Το όραμά του ήταν η νανοτεχνολογία.

Προς το τέλος της ομιλίας, ο Feynman ρώτησε: «Πώς θα φτιάξουμε ένα τόσο μικρό μηχανισμό;» Η απάντησή του ήταν απλώς «Αυτό το αφήνω σε σας». Λίγα ήταν γνωστά έως εκείνη τη μέρα όπου ένα όραμα για τη νέα χιλιετία της επιστήμης και της έρευνας γεννιόταν [1].

Δεκατρία χρόνια αργότερα, το 1972, ο Cowley κατέδειξε για πρώτη φορά την ικανότητα να ανιχνεύει άτομα χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM), ωστόσο οι επιστήμονες άρχισαν να καινοτομούν στον τομέα της νανοτεχνολογίας τη δεκαετία του 1980. Η εφεύρεση του Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscope, STM) από τους Binnig και Rohrer στα εργαστήρια της IBM στη Ζυρίχη της Ελβετίας, το 1981, επέτρεψε στους επιστήμονες να εξερευνήσουν την ατομική κλίμακα. Στο μικροσκόπιο STM ένας αιχμηρός καθετήρας με άκρο που έχει ακτίνα της τάξης ενός ή δύο ατόμων, σαρώνεται πάνω στην επιφάνεια ενός υλικού σε απόσταση περίπου 1 nm. Στη συνέχεια εφαρμόζεται

τάση μεταξύ της επιφάνειας και της άκρης του καθετήρα. Σε ένα ορισμένο δυναμικό, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να 'σκάβουν' μεταξύ της κορυφής και του δείγματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ασθενούς ηλεκτρικού ρεύματος. Ένας βρόχος ανατροφοδότησης χρησιμοποιείται για τη διατήρηση ενός συνεχούς ρεύματος προσαρμόζοντας το ύψος του άκρου σε σχέση με την επιφάνεια καθώς ανακινείται προς τα πίσω και προς τα εμπρός. Παρακολουθώντας την αλλαγή του ύψους κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης, μπορεί να αναδημιουργηθεί ένας χάρτης της επιφανειακής τοπογραφίας με αρκετά υψηλή ανάλυση ώστε να διακρίνονται τα μεμονωμένα άτομα. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής δεν είναι μόνο στην ικανότητά της να ανιχνεύει μεμονωμένα τα άτομα, αλλά στην ικανότητά της να τα προσεγγίζει [2].

Το 1989, ο Eigler απέδειξε την ικανότητα του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγος να χειρίζεται μεμονωμένα άτομα ξένου σε μία μονή κρυσταλλική επιφάνεια νικελίου με ατομική ακρίβεια. Ο Eigler λειτουργούσε σύμφωνα με την αρχή ότι η άκρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ασκεί πάντα μια πεπερασμένη δύναμη σε ένα προσροφημένο άτομο που περιείχε τόσο ηλεκτροστατικές όσο και δυνάμεις Van Der Waals. Ήταν σε θέση να συντονίσει το μέγεθος της εφαρμοζόμενης δύναμης προσαρμόζοντας το ύψος του άκρου και το πλάτος του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Λαμβάνοντας υπόψη ότι απαιτείται λιγότερη δύναμη για να τραβήξει ένα άτομο στην επιφάνεια παρά για να το αποσπάσει τελείως, κατέστησε δυνατή την μεταφορά των ατόμων στις επιθυμητές θέσεις ενώ τα άφηγε δεσμευμένα. Η *Εικόνα 1.2* δείχνει το πείραμα του Eigler που εκτελείται για να κατασκευάσει μια "συστοιχία" ατόμων ξένου σε μια κρυσταλλική επιφάνεια (110) νικελίου φανερώνοντας την ικανότητα χρήσης των ατόμων [3].

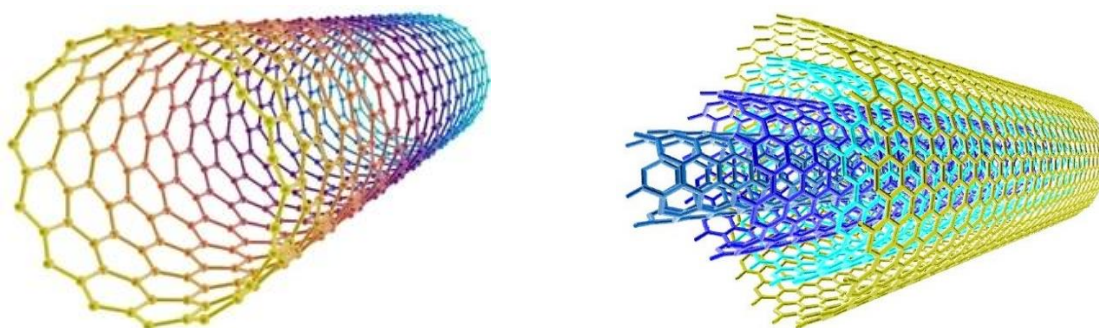


Εικόνα 1.2 Ακολουθία εικόνων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του πειράματος του Eigler για να κατασκευάσει μια σχηματοποιημένη συστοιχία ατόμων ξένου σε μια επιφάνεια (110) νικελίου προκειμένου να διευκρινιστεί το λογότυπο IBM.

Πέρα από αυτό το αρχικό πείραμα, ο Eigler σχεδίασε και κατασκεύασε μία από τις πρώτες συσκευές νανο-κλίμακας. Με την αναστρέψιμη μετακίνηση ενός και μόνο ατόμου ξένου προς τα πίσω και προς τα εμπρός μεταξύ δύο σταθερών αγωγών (μια αγώγιμη επιφάνεια και ο καθετήρας του STM), επέδειξε μια νέα κατηγορία μικρών ηλεκτρονικών συσκευών. Ενώ αυτό το έργο είναι ενδιαφέρον από επιστημονικής άποψης, το πρόβλημα της εφαρμογής του σε μεγαλύτερη κλίμακα περιορίζει κάθε πρακτική εφαρμογή αυτής της διαδικασίας. Η δυνατότητα κατασκευής ταυτόχρονα πολλαπλών συσκευών νανο-κλίμακας είναι ένα από τα κρίσιμα εμπόδια που εξακολουθούν να αντιμετωπίζονται σήμερα από την επιστημονική κοινότητα.

Ενώ ο Eigler και οι συνάδελφοί του χειρίστηκαν τα άτομα ένα προς ένα, σχεδιάζοντας μόρια με ατομική ακρίβεια και δημιουργώντας συσκευές νανο-κλίμακας, αναπτύχθηκαν και άλλες τεχνικές για τη σύνθεση νανοϋλικών σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τεχνικές όπως ο

αντιδραστήρας εκκένωσης τόξου, χρήση λέιζερ και η χημική εναπόθεση ατμών οδήγησαν στην πρώτη ανακάλυψη και ανάπτυξη του νανοσωλήνα άνθρακα [4]. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα είναι ένας ομόκεντρος κύλινδρος γραφίτη, κλειστός σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως τα φουλερένια. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοιϊκοί (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3 Απεικόνιση μονοφλοιϊκού και πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα.

1.2 Αισθητήρες αερίων

Οι αισθητήρες αερίων είναι κρίσιμα συστατικά των ευφυών συστημάτων ανίχνευσης, κερδίζοντας την προσοχή λόγω του μεγάλου φάσματος εφαρμογών όπως στον ιατρικό τομέα, στην παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα σε διάφορα συστήματα στον τομέα περιβάλλοντος, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στα στρατιωτικά συστήματα [5]. Οι αισθητήρες αερίων ανήκουν στους χημικούς αισθητήρες. Περιλαμβάνουν έναν μετατροπέα και ένα ενεργό στρώμα, το οποίο μετατρέπει μια επιθυμητή χημική αντίδραση σε ένα μετρούμενο ηλεκτρονικό σήμα, όπως μεταβολή στην αντίσταση, στη συχνότητα, στην ένταση ή στην τάση. Η απόδοση ενός τέτοιου αισθητήρα αξιολογείται από διάφορες παραμέτρους συμπεριλαμβανομένης της ευαισθησίας της συσκευής, της επιλεκτικότητας, της ακρίβειας, του ορίου ανίχνευσης (LOD), της ανάλυσης, της αναστρεψιμότητας, του

χρόνου ανάκτησης και του χρόνου απόκρισης. Επιπλέον, το επίπεδο της συσκευής μικρογράφησης και η κατανάλωση ενέργειας, η διάρκεια ζωής και η πιθανή εναρμόνιση με το ασύρματο δίκτυο θεωρούνται βασικοί παράγοντες για την εφαρμογή του αισθητήρα σε διάφορες εφαρμογές.

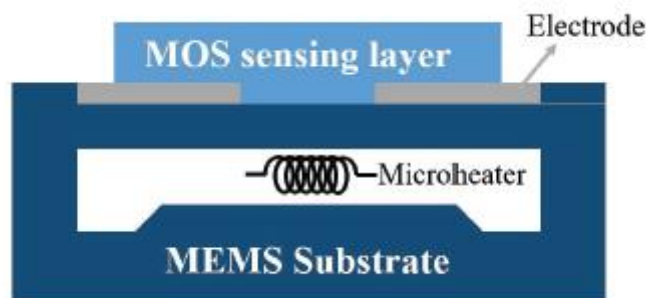
Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες σχετικά με την τεχνολογία ανίχνευσης αερίων που καθιέρωσε διάφορους κλάδους ανίχνευσης με μερικούς να λαμβάνουν περισσότερη προσοχή λόγω της αρχής λειτουργίας τους, των μεθόδων κατασκευής τους, και των μελλοντικών εφαρμογών τους. Οι κυριότεροι αισθητήρες που έχουν αναπτυχθεί και ερευνώνται ακόμα και σήμερα διακρίνονται σε αισθητήρες ημιαγώγιμων στρωμάτων, επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, αγώγιμων πολυμερών, μηχανικού τύπου καθώς σε ηλεκτροχημικούς, θερμιδομετρικούς και οπτικούς αισθητήρες.

1.1.1 Αισθητήρες ημιαγώγιμων στρωμάτων (οξειδίων μετάλλων)

Ο αισθητήρες ημιαγώγιμων στρωμάτων (οξειδίων μετάλλων) (Metal Oxide Semiconductor) έχουν εισαχθεί στο προσκήνιο εδώ και δεκαετίες όταν βρέθηκε ότι η αντίσταση του Cu_2O επηρεάζεται από την προσρόφηση υδρατμών [6]. Ωστόσο, η ταχεία ανάπτυξη των αισθητήρων ημιαγώγιμων στρωμάτων ξεκίνησε από τα αποτελέσματα των μελετών σε λεπτές ταινίες ZnO και SnO_2 , οι οποίες οδήγησαν στους πρώτους εμπορικούς αισθητήρες με βάση το SnO_2 για την ανίχνευση εύφλεκτων αερίων. Τα οξείδια μετάλλων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλούς τομείς της χημείας, της φυσικής και της επιστήμης των υλικών λόγω της μοναδικής δομής και των πλεονεκτημάτων τους, όπως το χαμηλό κόστος, ο μικρός χρόνος απόκρισης και η μεγάλη διάρκεια ζωής.

Ο μηχανισμός ανίχνευσης αερίων με MOS βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας της συσκευής με την παρουσία αναγωγικών ή οξειδωτικών αερίων. Σε αυτούς τους αισθητήρες, η επιφάνεια ανίχνευσης είναι σε άμεση έκθεση στους προς ανάλυση στόχους. Η αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας ανίχνευσης και των αναλυτών έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του υλικού ανίχνευσης σε υψηλές θερμοκρασίες [7], οδηγώντας σε μεταβολή της αγωγιμότητας της συσκευής.

Οι αισθητήρες αερίων MOS χρησιμοποιούν ειδικά υλικά ανίχνευσης που εναποτίθενται σε ένα σύνολο ηλεκτροδίων μαζί με τον απαιτούμενο μικρο-θερμαντήρα ο οποίος είναι ηλεκτρικά διαχωρισμένος από το υλικό ανίχνευσης με μία μονωτική επιφάνεια. Η Εικόνα 1.4 απεικονίζει τη σχηματική όψη ενός αισθητήρα MOS.



Εικόνα 1.4 Εγκάρσια τομή ενός αισθητήρα MOS που αποτελείται από ένα σύνολο ηλεκτροδίων, ένα μικρο-θερμαντήρα και την επιφάνεια ανίχνευσης που είναι κατασκευασμένος σε λεπτή αιωρούμενη μεμβράνη με τεχνολογία μικρο-ηλεκτρομηχανικού συστήματος (MEMS). Η μεταβολή της αγωγιμότητας του υλικού ανίχνευσης λόγω της αλληλεπίδρασης με τις προς ανάλυση ουσίες είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των αναλυτών στο περιβάλλον του αισθητήρα

Ο μηχανισμός της λειτουργίας του αισθητήρα βασίζεται στη συσχέτιση μεταξύ της αντίστασης και της ενέργειας που μεταβάλλεται. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το οξυγόνο απορροφάται στην επιφάνεια του αισθητήρα MOS. Το προσροφημένο οξυγόνο συλλέγει ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας, πράγμα που οδηγεί σε μεταβολή στη συγκέντρωση του φορτίου που επηρεάζει την αντίσταση της επιφάνειας ανίχνευσης του MOS. Η μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των εκτεθειμένων αναλυτών [8].

Η ευαισθησία και οι ιδιότητες της συσκευής εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αλληλεπίδραση μεταξύ των αναλυτών και της επιφάνειας ανίχνευσης, επομένως, από τον τύπο του αισθητήρα MOS. Γενικά, χρησιμοποιούνται δύο είδη MOS: n-τύπου, όπως οι αισθητήρες που βασίζονται σε TiO_2 , ZnO , SnO_2 και WO_3 και p-τύπου, όπως οι αισθητήρες που βασίζονται σε NiO , Mn_3O_4 και Cr_2O_3 ([9], [10], [11]) με τα πάχη των υλικών ανίχνευσης των αισθητήριων να κυμαίνονται από μερικά έως και αρκετές δεκάδες νανόμετρα. Οι περισσότεροι αισθητήρες MOS είναι n-τύπου. Όταν ο αισθητήρας αλληλεπιδρά με ένα αναγωγικό αέριο, συμβαίνει μια αύξηση στην τιμή της αγωγιμότητας και εάν πρόκειται για

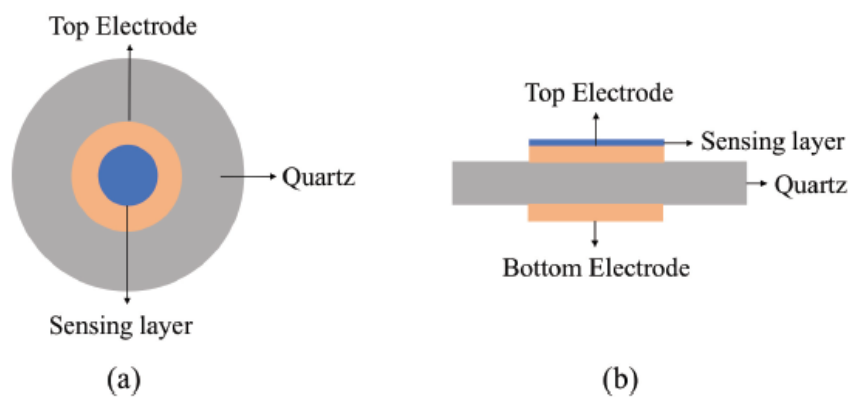
ένα οξειδωτικό αέριο, τότε λαμβάνει χώρα η εξάντληση του φορτίου, πράγμα που οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας [9].

Οι αισθητήρες αερίων MOS χρησιμοποιούνται για εφαρμογές που απαιτούν την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων χαμηλής συγκέντρωσης (επίπεδα <ppm). Κύρια πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή ευαισθησία, το χαμηλό κόστος κατασκευής, η γρήγορη απόκριση και η χαμηλή κατανάλωση ισχύος. Ωστόσο, παράγοντες όπως η μεταβολή των χαρακτηριστικών τους με την πάροδο του χρόνου, η σχετικά χαμηλή επιλεκτικότητα και η επίδραση συνθηκών όπως υγρασία και υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αποτελούν σημαντικά προβλήματα προς επίλυση. Μερική λύση δίνεται από συστοιχίες πολλών διαφορετικών (ως προς την ευαισθησία και επιλεκτικότητα) ημιαγώγιμων στρωμάτων στο ίδιο υπόστρωμα, το σήμα αίσθησης των οποίων επεξεργάζεται κάποιο νευρωνικό δίκτυο. Οι αισθητήρες MOS συνήθως λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία, που κυμαίνεται από 150 °C έως 400 °C, γεγονός που οδηγεί σε υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Επομένως, αυτό μπορεί να περιορίσει την εφαρμογή των αισθητήρων MOS σε φορητές ενσωματωμένες ηλεκτρονικές συσκευές. Προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, διερευνώνται νέες πορώδεις δομές υλικών αναπτύσσονται για την αποτελεσματική ενεργοποίηση οξειδίων μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες [12].

1.1.2 Αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (Surface Acoustic Waves, SAW)

Οι ακουστικοί αισθητήρες ανταποκρίνονται στην απορρόφηση των αναλυτών στη μεμβράνη ανίχνευσης και στα μόρια αερίων ανίχνευσης που μπορούν να ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια της συσκευής. Σε αυτούς τους αισθητήρες, οι αναλύτες που παρέχουν τις καλύτερες χημικές αλληλεπιδράσεις, μπορούν να ανιχνευθούν σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης. Έχουν αναφερθεί αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων με ελάχιστο επίπεδο ανίχνευσης της τάξης των ppm και ppb [6]. Ωστόσο, ένα κύριο μειονέκτημα που σχετίζεται με τους ακουστικούς αισθητήρες είναι η περιορισμένη επιλεκτικότητα τους που συνδέεται με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά ανίχνευσης. Έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι για την αύξηση της επιλεκτικότητας των αισθητήρων όπως η χρήση μιας σειράς/συστοιχίας αισθητήρων με διαφορετικές χημικές διεπιφάνειες, καθώς και με προσθήκη χρωματογραφικής στήλης στον αισθητήρα για το διαχωρισμό

διαφορετικών αναλυτών. Διάφοροι ακουστικοί αισθητήρες έχουν προταθεί και ερευνηθεί όπως αισθητήρες χαλαζία (quartz crystal micro-balance: QCM), επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (surface acoustic waves: SAW), κύματος καμπτικής πλάκας (flexural plate wave: FPW) και λεπτών ράβδων. Οι αισθητήρες QCM και SAW είναι οι πιο διαδεδομένοι για την κατηγορία αυτή.



Εικόνα 1.5 Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ακουστικού αισθητήρα (α) κάτοψη και (β) πλάγια όψη. Ο συντονιστής κρυστάλλου χαλαζία είναι τοποθετημένος μεταξύ δύο χρυσών ηλεκτροδίων (κίτρινο). Η επιφάνεια ανίχνευσης λεπτής μεμβράνης στην κορυφή του αισθητήρα (μπλε) προσελκύει αναλυτές, μεταβάλλοντας τη μάζα η οποία μετράται μέσω της μετατόπισης της συχνότητας συντονισμού του αισθητήρα.

Στους αισθητήρες αυτούς μετράται η απόσβεση που προκαλείται σε ένα επιφανειακό ακουστικό κύμα το οποίο διαδίδεται κατά μήκος της επιφάνειας ενός στερεού, από τις μεταβολές στη μάζα της επιφάνειας του στερεού. Τέτοιες μεταβολές συνήθως δημιουργούνται από την προσρόφηση μορίων του υπό ανίχνευση αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Η απόσβεση εξαρτάται από το πλήθος των προσροφούμενων μορίων, επομένως και από τη συγκέντρωση του αερίου (Εικόνα 1.5). Άλλες μετρήσιμες μεταβολές στο διαδιδόμενο επιφανειακό κύμα είναι αλλαγή στη φάση ή στη συχνότητά του. Όταν η μάζα στην επιφάνεια των κρυστάλλων αλλάζει λόγω της προσρόφησης του αναλύτη, οι μεταβολές της συχνότητας κρυσταλλικού συντονισμού, οι οποίες μπορούν να συσχετιστούν με τις ιδιότητες του αερίου και τις συγκεντρώσεις σύμφωνα με την Εξίσωση (1). Αυτή η μεταβολή συχνότητας συντονισμού που προκαλείται από μεταβολές στη μάζας επιφανείας παρουσιάζεται στην Εξίσωση (2):

$$\Delta m = -C \cdot \Delta f \quad (1)$$

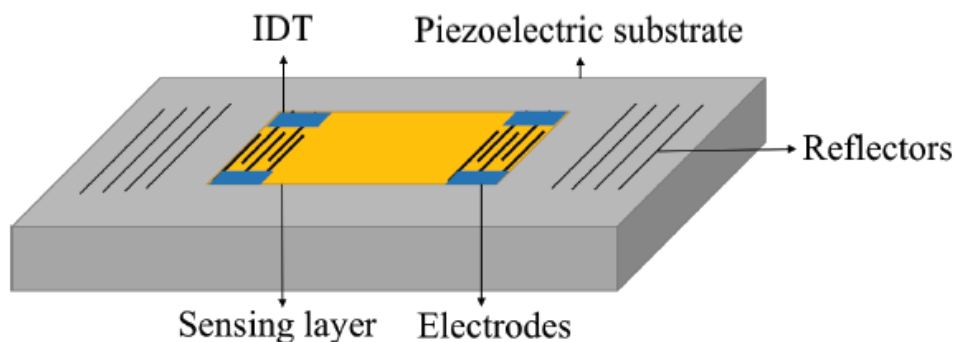
$$\Delta f = \frac{-2f_0 \cdot 2\rho_s}{\sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \quad (2)$$

όπου f_0 , ρ_s , m_q και ρ_q είναι η συχνότητα συντονισμού αναφοράς, η επιφανειακή πυκνότητα μάζας, η δυσκαμψία διατμήσεως, και η πυκνότητα του χαλαζία, αντίστοιχα.

Αυτό ισχύει μόνο για τα ελαστικά αντικείμενα όπως η μεταλλική επικάλυψη, τα οξείδια των μετάλλων και οι λεπτές απορροφούμενες επιφάνειες που δεν διαχέουν ενέργεια κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Μη ελαστικά αντικείμενα όπως τα κύτταρα, τα πολυμερή και τα βιο-μοριακά συστήματα μπορεί να εμφανίζουν απώλεια ενέργειας λόγω της απόσβεσης της συχνότητας συντονισμού του κρυστάλλου κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης [13]. Λόγω της παραμόρφωσης του κρυστάλλου, η επιλογή του υλικού ανίχνευσης είναι σημαντική. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση υλικού τα οποία μπορούν να υποβληθούν σε τέτοιου είδους παραμορφώσεις σε όλη τη μεμβράνη, παρά την απώλεια ενέργειας. Η ευαισθησία μάζας του QCM εξαρτάται από το πάχος του κρυστάλλου. Η διατμητική ακαμψία του κρυστάλλου και η συχνότητα συντονισμού είναι αντιστρόφως ανάλογες μεταξύ τους σύμφωνα με την Εξίσωση (2).

Η πρώτη γενιά αισθητήρων αερίων SAW εισήχθη πριν από δεκαετίες με εξαιρετικά υψηλή συχνότητα συντονισμού της τάξης των 400 MHz [14]. Αυτοί οι αισθητήρες ανιχνεύουν περιβαλλοντικές αλλαγές με βάση τη μεταβολή στις φυσικές ιδιότητες των επιφανειακών κυμάτων και του πλάτους. Η μετρούμενη συγκέντρωση των αναλυτών ανίχνευσης έχει αναφερθεί ότι είναι σε κλίμακα picogram. Σε γενικές γραμμές, η υψηλή ευαισθησία, ο μικρός χρόνος απόκρισης και η αναστρεψιμότητα καθώς και η εφαρμογή τους σε ασύρματες τεχνολογίες αναφέρονται ως βασικά πλεονεκτήματα των αισθητήρων αερίων τύπου SAW.

Οι αισθητήρες SAW περιλαμβάνουν δύο συστοιχίες ανακλαστήρα SAW στο κρυσταλλικό υπόστρωμα που χωρίζονται από μια κοιλότητα όπου βρίσκεται ένα ζεύγος ηλεκτροδίων. Το μήκος του αισθητήρα μπορεί να φτάνει μέχρι και αρκετά χιλιοστά. Μια σχηματική απεικόνιση του αισθητήρα αερίων SAW φαίνεται στην *Εικόνα 1.6*.

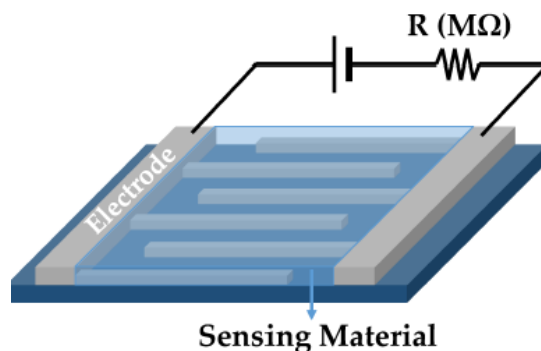


Εικόνα 1.6 Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα αερίου SAW που αποτελείται από δύο συστοιχίες ανακλαστήρων

Οι συστοιχίες ανακλαστήρα αποτελούνται από μεταλλικές λωρίδες με πλάτος μισού μήκους κύματος. Ένα μέρος της ενέργειας του κύματος αντικατοπτρίζει την απόσταση μεταξύ των λωρίδων όπου δίνει σχεδόν πλήρη αντανάκλαση. Οι αναφερθείσες συχνότητες λειτουργίας των αισθητήρων με υπόστρωμα GaAs μπορεί να φτάσουν τα 100-500 MHz. Οι αισθητήρες SAW μπορούν να ανιχνεύονται σε ένα πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα χρησιμοποιώντας ένα μετατροπέα. Η συχνότητα σε τέτοιους συντονιστές υπολογίζεται βάσει της περιοδικότητας του μετατροπέα, $f = v/\lambda$, όπου v και λ είναι η ταχύτητα διάδοσης και το ακουστικό μήκος κύματος, αντίστοιχα στο κέντρο του μετατροπέα [15].

1.1.3 Αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών

Οι αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών αποτελούνται συνήθως από συστοιχίες (arrays) πολύ λεπτών στρωμάτων οργανικών πολυμερών που εμφανίζουν μικρή αγωγιμότητα, η μεταβολή της οποίας παρουσία ατμών της προς ανίχνευσης ένωσης αποτελεί όπως και στην περίπτωση των οξειδίων μετάλλων, την ένδειξη αίσθησης (Εικόνα 1.7). Μεταβολή του πάχους οδηγεί σε αντιστρόφως ανάλογη μεταβολή του χρόνου απόκρισης. Προφανώς λόγω της φύσης τους, οι αισθητήρες οργανικών πολυμερών δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ακραίο θερμοκρασιακό ή οξειδωτικό περιβάλλον. Μπορούν όμως να ανιχνεύσουν, με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειάς τους, ατμούς πολλών οργανικών ενώσεων. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συνήθως στους χημικούς αισθητήρες αερίων, είναι η πολυανιλίνη (PANI), το πολυ (3,4-αιθυλενο-διοξυθειοφαίνιο) (PEDOT), το πολυπυρρόλιο (PPy) και η πολυθειοφαινόλη (PT) [16].



Εικόνα 1.7 Σχηματική όψη ενός αισθητήρα που μετρά την αντίσταση του υλικού ανίχνευσης που μεταβάλλεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που συνδέονται έπειτα από την έκθεσή τους στους επιθυμητούς αναλύτες.

1.1.4 Οπτικοί αισθητήρες αερίων

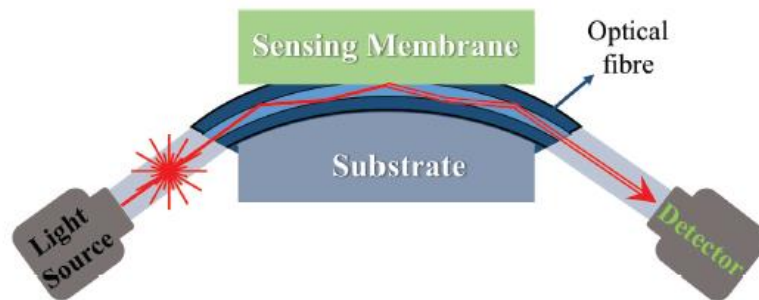
Οι οπτικοί αισθητήρες αερίων λειτουργούν με βάση τον έλεγχο, ή την ανίχνευση της διάδοσης του φωτός σε μια ενεργή περιοχή όπου η ανίχνευση των φωτονίων οδηγεί άμεσα στην παραγωγή ηλεκτρονικών σημάτων. Δύο συχνά χρησιμοποιούμενοι οπτικοί αισθητήρες είναι οι αισθητήρες οπτικών ινών και οι αισθητήρες φωτονικών κρυστάλλων.

1.1.4.1 Αισθητήρες οπτικών ινών

Οι αισθητήρες οπτικών ινών έχουν προταθεί για την παρακολούθηση περιβαλλοντικών εφαρμογών. Οι αισθητήρες οπτικών ινών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια συστοιχία όπου η μεμονωμένη συσκευή ανίχνευσης έχει διαφορετική επιλεκτικότητα με ένα σύστημα αναγνώρισης προτύπων για τη διαφοροποίηση διαφόρων αναλυτών. Ο αισθητήρας οπτικών ινών εμφανίζει περιορισμούς λόγω του ίδιου του μεγέθους της οπτικής ίνας. Ωστόσο, έχει υψηλή επιλεκτικότητα, ευαισθησία και σταθερότητα [17].

Οι αισθητήρες οπτικών ινών αποτελούνται από την επιφάνεια ανίχνευσης, την οπτική ίνα και το υπόστρωμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.8. Η οπτική ίνα συγκρατείται στο υπόστρωμα ώστε να εκθέσει την επιφάνεια ανίχνευσης στο φως. Η επιφάνεια ανίχνευσης τοποθετείται πάνω από τις ίνες όπου υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους εμφανίζοντας φυσικές και

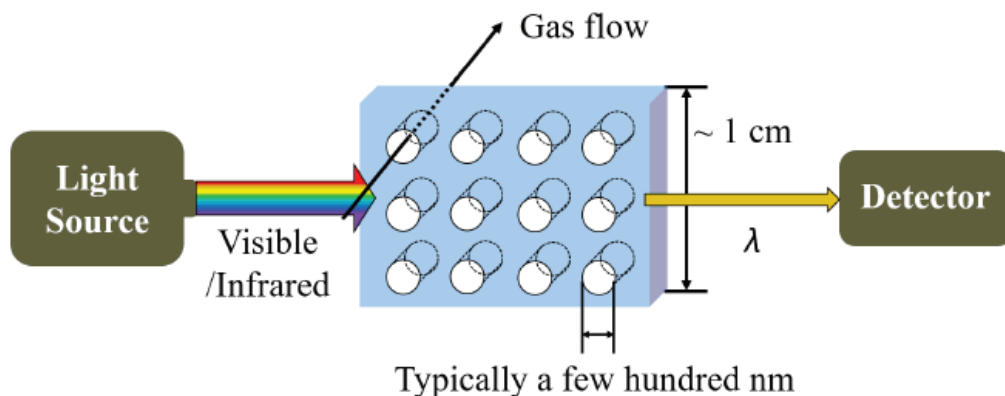
χημικές μεταβολές όπως μεταβολή στο δείκτη διάθλασης. Επομένως, αισθητήρες οπτικών ινών μπορούν να ανιχνεύσουν αναλυτές που δημιουργούν μετρήσιμες οπτικές ή οπτοηλεκτρονικές μεταβολές στην επιφάνεια ανίχνευσης [18].



Εικόνα 1.8 Σχηματική άποψη αισθητήρων οπτικών ινών. Το φως ανιχνευτή εισέρχεται στην οπτική ίνα με αρχικό μήκος κύματος λ_0 και εισάγεται στο υλικό ανίχνευσης. Το μήκος κύματος του φωτός μετατοπίζεται υπό την επίδραση της μεταβολής των οπτικών ή οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων της μεμβράνης ανίχνευσης από αναλύτες.

1.1.4.2 Αισθητήρες φωτονικών κρυστάλλων

Οι αισθητήρες φωτονικών κρυστάλλων (PhC) χρησιμοποιούν περιοδικά διατάξεις διηλεκτρικών υλικών με διαφορετικό δείκτη διάθλασης για την ανίχνευση [19]. Αυτοί οι αισθητήρες έχουν προταθεί λόγω της υψηλής ευαισθησίας για την ανίχνευση χημικών ενώσεων της τάξης των νανόμετρων αλλά και μεταβολών των περιβαλλοντικών παραμέτρων όπως θερμοκρασίας, πίεσης, και υγρασίας, της ευελιξίας του σχεδιασμού του αισθητήρα, της παροχής μεγαλύτερης ασφάλειας αποτρέποντας ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές από ηλεκτρικά σήματα, καθώς και της μείωσης του μεγέθους της συσκευής (Εικόνα 1.9).

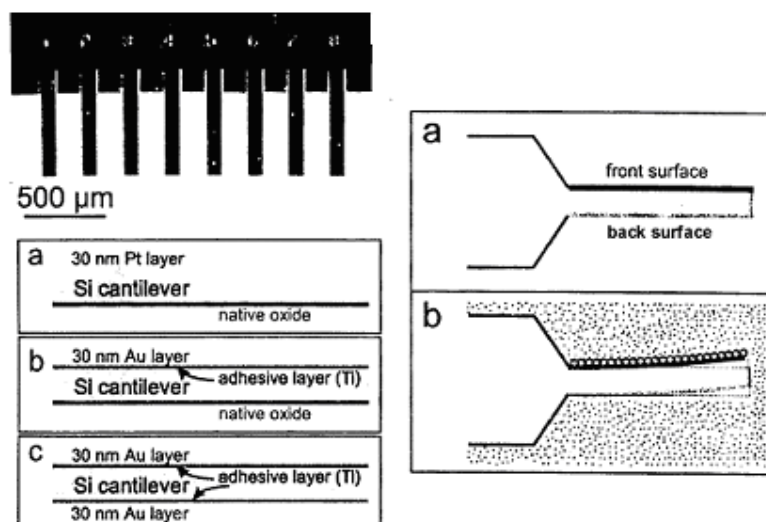


Εικόνα 1.9 Σχηματική απεικόνιση ενός αισθητήρα φωτονικού κρυστάλλου. Φωτονικοί κρύσταλλοι (PhC) με περιοδικά μικρο- ή νανο-μοτίβα τοποθετούνται μεταξύ της πηγής φωτός και του ανιχνευτή. Οι αέριοι αναλύτες μπορούν να περάσουν μέσω των μοτίβων ή να συμπυκνωθούν στα μοτίβα όπου μεταβάλλουν το δείκτη διάθλασης n ή την απόσταση πλέγματος της περιοδικής δομής d . Η μεταβολή της περίθλασης ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή βάσει του νόμου Bragg.

1.1.5 Αισθητήρες μηχανικού τύπου (μικρο-μηχανικές διατάξεις)

Οι αισθητήρες μηχανικού τύπου απαρτίζονται από συστοιχίες μικροδοκών συνήθως από Si και έχουν μήκος που μπορεί να φτάσει εκατοντάδες μm και πάχος λίγα nm . Η μία επιφάνεια της μικροδοκού επικαλύπτεται με στρώματα από υλικά που είναι ευαίσθητα στο προς ανίχνευση αέριο, όπως το οξείδιο του πυριτίου, ο λευκόχρυσος, ο χρυσός κ.α. Τα μόρια του προς ανίχνευση αερίου προσροφώνται (με χημική ή φυσική προσρόφηση) στην επικαλυμμένη επιφάνεια της κάθε μικροδοκού προκαλώντας τη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων της μικροδοκού και τη κύρτωσή της προς τη μια κατεύθυνση (Εικόνα 1.10).

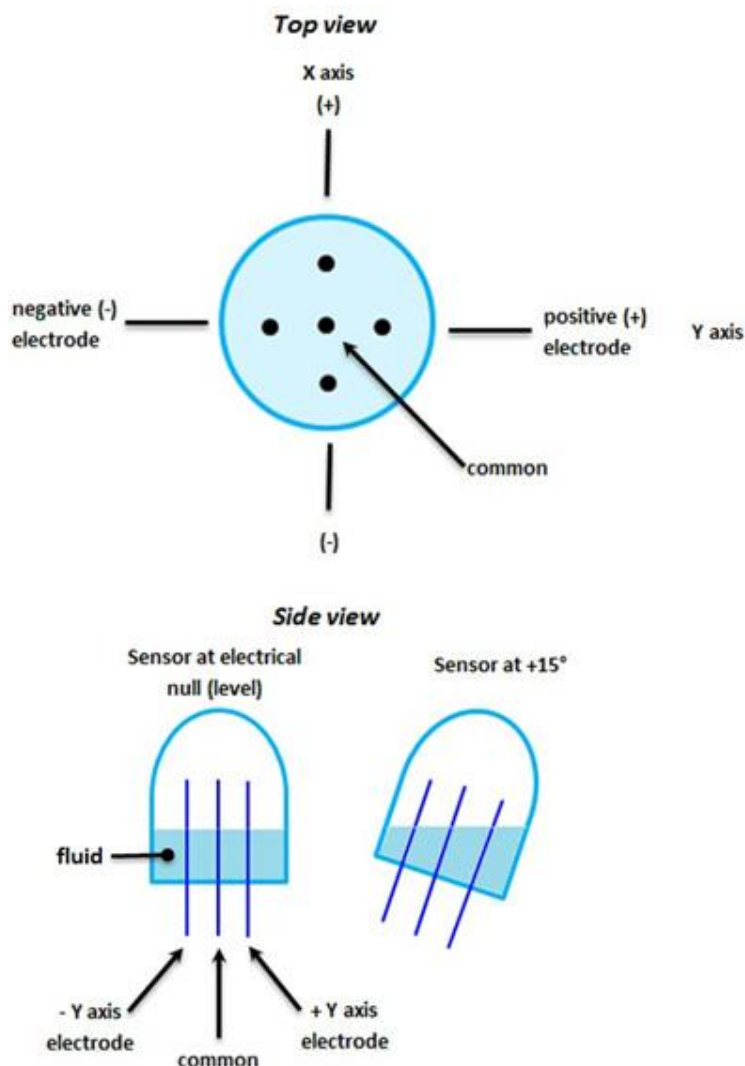
Με τη χρήση αυτού του τύπου αισθητήρα μπορούν να ανιχνευτούν το αιθάνιο και οι υδρατμοί. Η μέτρηση της κύρτωσης των μικροδοκών πραγματοποιείται με οπτικό τρόπο μέσω της μεταβολής της εκτροπής μιας φωτεινής δέσμης που ανακλάται από τη συστοιχία [20]. Η πολυπλοκότητα του εξοπλισμού υποστήριξης, ο οποίος είναι μη φορητός αποτελεί το βασικό μειονέκτημα των αισθητήρων μηχανικού τύπου. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν επίσης οι αισθητήρες που στηρίζονται στη μεταβολή του βάρους της επιφανείας εξαιτίας της προσρόφησης των προς ανίχνευση μορίων αερίου και χρησιμοποιούν ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό, όπως ο χαλαζίας, ως υπόστρωμα [21].



Εικόνα 1.10 Μικρο-μηχανικοί αισθητήρες με Pt ή Au στις δύο επιφάνειες

1.1.6 Αισθητήρες ηλεκτρολυτικού τύπου (ηλεκτροχημικοί)

Οι αισθητήρες ηλεκτρολυτικού τύπου βασίζονται στον ιονισμό των προς ανάλυση μορίων αερίου στις περιοχές που αυτό συνορεύει με το ένα ηλεκτρόδιο του αισθητήρα (sensing electrode). Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται εξαιτίας της παραγωγής θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων. Ωστόσο, το αέριο δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με το άλλο ηλεκτρόδιο του αισθητήρα (counter electrode). Ανάλογα με το προς ανίχνευση αέριο επιλέγεται το μέταλλο του ηλεκτροδίου ανίχνευσης: για την ανίχνευση του CO χρησιμοποιείται ο λευκόχρυσος (Pt), για την ανίχνευση του NO₂ ο χρυσός και για την ανίχνευση του SO₂ ο ενεργός άνθρακας [22]. Στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τύπου ρεύματος, το σήμα ανίχνευσης βασίζεται στο ρεύμα ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη (Εικόνα 1.11). Στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες τύπου τάσης, το σήμα ανίχνευσης καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που δημιουργείται εξαιτίας της διαφορετικής μερικής πίεσης στις δυο πλευρές του αισθητήρα [23]. Το κύριο πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι η έλλειψη της τροφοδοσίας και η εμφάνιση γραμμικής απόκρισης ως προς τη συγκέντρωση του αερίου. Τέτοιοι αισθητήρες χρησιμοποιούνται κυρίως ως αισθητήρες λάμδα στην εξάτμιση των κινητήρων εσωτερικής καύσης.



Εικόνα 1.11 Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού αισθητήρα

1.1.7 Θερμιδομετρικοί αισθητήρες

Οι θερμιδομετρικοί αισθητήρες είναι θερμομετρικές διατάξεις υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής, που βασίζονται στη μέτρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας εξαιτίας της θερμότητας που εκλύεται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής οξείδωσης των αερίων. Τα υλικά των αισθητήρων αυτών για την ανίχνευση των αερίων μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα (Pt, Pd ή Rh) σε μορφή σφαιριδίων (pellets), υμενίων (film) ή συρμάτων και μπορούν να εφαρμόζονται σε υψηλές θερμοκρασίες (500-600 °C) [24]. Η διατήρηση του καταλύτη σε μία σταθερή θερμοκρασία δεν απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας παρουσία καύσιμου αερίου,

καθώς η αντίδραση της καύσης του αερίου είναι εξώθερμη. Η μειωμένη κατανάλωση ισχύος μετράται εύκολα και συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του καύσιμου αερίου. Τέτοιοι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση εκρηκτικών αερίων στη βιομηχανία, καθώς παρέχουν ακρίβεια και σταθερότητα σε σύγκριση με τους αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων, που είναι καθιερωμένοι σε οικιακές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑΣ

2.1 Γενικά για αισθητήρες MOS

Πολλά οξείδια μετάλλων είναι κατάλληλα για την ανίχνευση αναγωγικών ή οξειδωτικών αερίων. Τα ακόλουθα οξείδια μετάλλων δείχνουν μια απόκριση αερίου στην αγωγιμότητα τους: Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , SrO , In_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 [25]. Τα οξείδια των μετάλλων που επιλέγονται για τους αισθητήρες αερίων μπορούν να προσδιοριστούν από τη δομή των ηλεκτρονίων τους. Ανάλογα με τη δομή των ηλεκτρονίων τα οξείδια των μετάλλων διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες [26]:

(1) Οξείδια μεταβατικών μετάλλων (Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , κ.λπ.)

(2) Οξείδια μη μεταβατικών μετάλλων, τα οποία περιλαμβάνουν

- (α) οξείδια προ-μεταβατικών μετάλλων (Al_2O_3 κ.λπ.) και
- (β) οξείδια μετά-μεταβατικών μετάλλων (ZnO , SnO_2 , κλπ.).

Τα οξείδια προ-μεταβατικών μετάλλων (MgO , κ.λπ.) είναι αδρανή και δεν μπορούν εύκολα να σχηματίσουν ούτε ηλεκτρόνια ούτε οπές. Σπάνια επιλέγονται ως αισθητήρες αερίων λόγω των δυσκολιών τους όσον αφορά τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τα οξείδια μεταβατικών μετάλλων συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο επειδή η διαφορά ενέργειας μεταξύ των διαμορφώσεων των κατιόντων d^n και d^{n+1} ή d^{n-1} είναι συχνά μικρές. Μπορούν να αλλάξουν μορφές σε πολλά διαφορετικά είδη οξειδίων. Έτσι, είναι πιο ευαίσθητα από ότι τα οξείδια προ-μεταβατικών μετάλλων στο περιβάλλον. Ωστόσο, η αστάθεια της δομής και η μη βελτιστοποίηση άλλων σημαντικών παραμέτρων για τους αισθητήρες αερίων περιορίζουν το πεδίο εφαρμογής τους. Μόνο οξείδια μεταβατικών μετάλλων με διαμορφώσεις ηλεκτρονίων d^0 και d^{10} βρίσκουν εφαρμογή ως αισθητήρες αερίων. Η διαμόρφωση d^0 συναντάται στα διμερή οξείδια μεταβατικών μετάλλων όπως TiO_2 , V_2O_5 , WO_5 και η διαμόρφωση d^{10} στα οξείδια μετά-μεταβατικών μετάλλων, όπως ZnO , SnO_2 . [8]

2.1.1 Τεχνολογία λεπτών/παχέων στρώματων

Ο όρος λεπτά στρώματα οξειδίων μετάλλων (thin films) αναφέρεται σε πολύ-κρυσταλλικά συστήματα που έχουν πάχος μικρότερο από τις υπόλοιπες δυο διαστάσεις και έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου του κβαντικού φαινομένου Hall [27]. Το όριο του πάχους για το διαχωρισμό των λεπτών από τα παχέα στρώματα οξειδίων μετάλλων δεν είναι καθορισμένο. Η αναφορά σε συστήματα πολύ-κρυστάλλων με κόκκους ή συσσωματώματα κρυστάλλων αναφέρεται κυρίως σε λεπτά στρώματα που φέρουν έως δέκα επίπεδα κρυσταλλιτών. Η κύρια διαφορά των λεπτών από τα παχέα στρώματα είναι η αγωγιμότητά τους, η οποία επηρεάζεται από τη γεωμετρία της επιφάνειάς τους. Η ειδική αντίσταση στα λεπτά και παχέα στρώματα καθορίζεται από τις αντίστοιχες εξισώσεις [28]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_o} = 1 + \frac{3}{8K}, (K \gg 1) \quad (3)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_o} = \frac{4}{3K \ln(1/K)}, (K \ll 1) \quad (4)$$

όπου ρ_f είναι η ειδική αντίσταση του λεπτού στρώματος, ρ_o είναι η ειδική αντίσταση του σώματος (bulk) και K το ανηγμένο πάχος ($K = \text{πάχος του υμενίου} / \text{μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων φορτίου στο σώμα του υλικού}$). Σύμφωνα με τις εξισώσεις, το πάχος του υμενίου επηρεάζει περισσότερο την ειδική αντίσταση των λεπτών στρωμάτων σε σχέση με αυτή των παχέων.

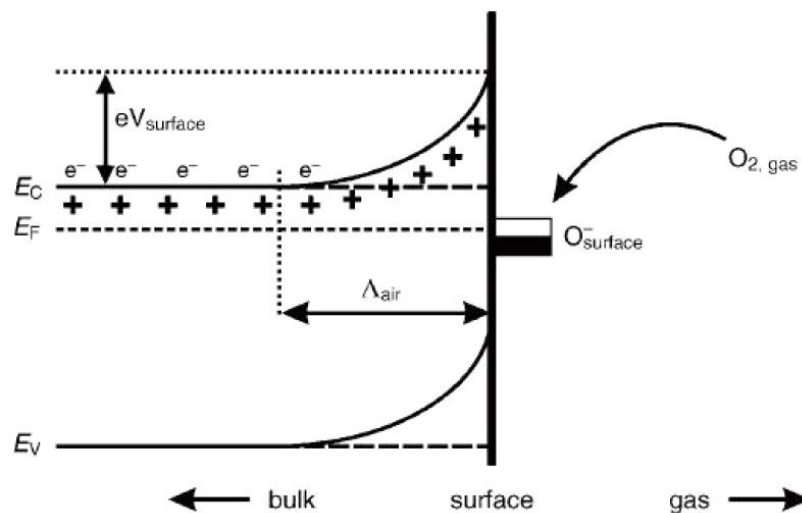
Επιπλέον, έχειδειχθεί ότι σε λεπτά στρώματα ZnO ντοπαρισμένα με Al κυριαρχεί η αντίσταση λόγω ατελειών της επιφάνειας (surface defects scattering), ενώ στα παχέα στρώματα η ολική αντίσταση καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη ξένων ενδοπλεγματικών ατόμων ή ατελειών του πλέγματος (interstitial defects scattering) εντός των κρυστάλλων [29].

2.1.2 Μηχανισμός ανίχνευσης

Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες ανίχνευσης αερίων των οξειδίων μετάλλων, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ο μηχανισμός ανίχνευσης του αισθητήρα

αερίων οξειδίων μετάλλων. Οι ακριβείς θεμελιώδεις μηχανισμοί που προκαλούν μια απόκριση αερίου εξακολουθούν να είναι αμφιλεγόμενοι αλλά ουσιαστικά βασίζονται στην παγίδευση ηλεκτρονίων σε προσροφημένα μόρια και η κάμψη της ζώνης αγωγιμότητας που επάγεται από αυτά τα φορτισμένα μόρια είναι υπεύθυνη για τη μεταβολή της αγωγιμότητας: Το αρνητικό φορτίο που παγιδεύεται σε αυτά τα είδη οξυγόνου προκαλεί κάμψη της ζώνης αγωγιμότητας προς τα πάνω και συνεπώς μειωμένη αγωγιμότητα σε σύγκριση με την επίπεδη κατάσταση.

Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.1* [30], όταν τα μόρια O_2 είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων, εξάγουν ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας E_C και παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια με τη μορφή ιόντων. Αυτό οδηγεί στη κάμψη της ζώνης και σε ηλεκτροφόρηση της περιοχής. Η περιοχή που είναι απαλλαγμένη από ηλεκτρόνια ονομάζεται επιφάνεια φορτίου-χώρου, το πάχος της οποίας είναι ανάλογο με το μήκος της ζώνης της κάμψης. Η αντίδραση αυτών των ειδών οξυγόνου με αναγωγικά αέρια ή με μία ανταγωνιστική προσρόφηση και η αντικατάσταση του προσροφημένου οξυγόνου από άλλα μόρια μειώνεται και μπορεί να αναστραφεί η κάμψη της ζώνης, αυξάνοντας την αγωγιμότητα. Τα ιόντα οξυγόνου O^- κυριαρχούν σε θερμοκρασία 300-450 °C [8], η οποία είναι η θερμοκρασία λειτουργίας των περισσότερων αισθητήρων αερίου οξειδίου μετάλλων.

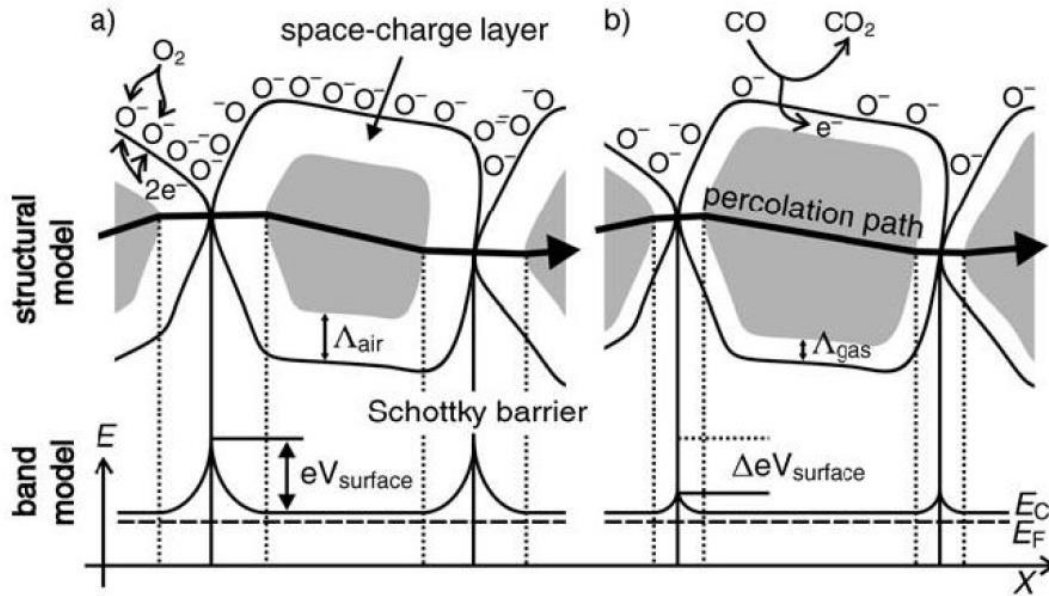


Εικόνα 2.1 Διάγραμμα της κάμψης της ζώνης μετά τις χημιορροφήσεις των φορτισμένων ειδών (οξυγόνο). Τα E_C , E_V και E_F υποδηλώνουν την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας, της ζώνης σθένους και του επιπέδου Fermi αντίστοιχα, ενώ το Λ_{air} υποδηλώνει το πάχος της επιφάνειας φορτίου-χώρου και το $eV_{surface}$ υποδηλώνει το πιθανό φράγμα. Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας αντιπροσωπεύονται από το e και το $+$ αντιπροσωπεύει τις θέσεις του δότη.

Στα πολυ-κρυσταλλικά συστήματα, ο τρόπος διάταξης των ατόμων στον κρύσταλλο και η ύπαρξη ενδοπλεγματικών ατελειών όπως προσμίξεις ξένων ατόμων, κενές θέσεις ατόμων του οξειδίου (oxygen vacancies) εισάγουν νέες καταστάσεις στο ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού. Ανάλογα με τη θέση των ενεργειακών καταστάσεων είτε στη ζώνη σθένους είτε στη ζώνη αγωγιμότητας, τότε προκύπτει ημιαγωγός τύπου p ή n, αντίστοιχα.

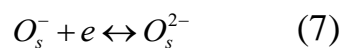
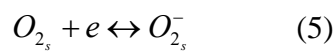
Στα πολυ-κρυσταλλικά συστήματα των λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων, τα συσσωματώματα κρυσταλλιτών συνδέονται ηλεκτρικά σε μια τοπολογία τυχαίου δικτύου. Η αγωγιμότητα της ημιαγώγιμης επιφάνειας εξαρτάται από την αγωγιμότητα κάθε επιμέρους κρυσταλλίτη και από την αντίσταση μεταξύ των συσσωματωμάτων [31]. Η αντίσταση των συσσωματωμάτων εξαρτάται από το φράγμα δυναμικού που δημιουργείται στις περιοχές αραίωσης ή απογύμνωσης στα όρια των κρυσταλλιτών που αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται ώστε τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικού Φ_b (activation energy).

Η *Εικόνα 2.2* δείχνει σχηματικά το μοντέλο του αγωγίμου μηχανισμού κατά την έκθεση σε αέριο αναφοράς με ή χωρίς CO. Όταν οι αισθητήρες αερίων εκτίθενται σε αέριο αναφοράς με CO, το CO οξειδώνεται με O^- και απελευθερώνονται ηλεκτρόνια στο σώμα του υλικού. Παράλληλα, με τη μείωση του αριθμού της επιφάνειας O^- , το πάχος της επιφάνειας φορτίου-χώρου μειώνεται. Τότε το φράγμα Schottky μεταξύ δύο κόκκων (grains) μειώνεται και είναι πιο εύκολο να μεταφέρονται ηλεκτρόνια στην επιφάνεια αντίχενυσης μέσω διαφορετικών κόκκων. Ωστόσο, ο μηχανισμός στην *Εικόνα 2.2* είναι κατάλληλος μόνο για ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων τύπου n, όπου οι περιοχές εξάντλησης είναι μικρότερες από το μέγεθος των κόκκων.



Εικόνα 2.2 Δομικά μοντέλα και μοντέλα ζώνης αγωγίμου μηχανισμού κατά την έκθεση σε αέριο αναφοράς (α) με ή (β) χωρίς CO.

Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα καθορίζεται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών, καθώς η μείωση του μεγέθους του, που συνεπάγεται την αύξηση στην περιοχή απογύμνωσης [6], οδηγεί στην ανάπτυξη αγωγίμων οδών μεταξύ τους αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα της πολύ-κρυσταλλικής επιφάνειας. Υποθέτοντας ότι κάθε κρυσταλλίτης συνεισφέρει στη συνολική αγωγιμότητα, τότε η ευαισθησία σε μόρια αερίων που απορροφώνται με φυσικό τρόπο εξαρτάται από τη μεταβολή του φράγματος δυναμικού στα όρια μεταξύ των γειτονικών κρυσταλλιτών. Στην περίπτωση της χημικής απορρόφησης μορίων οξυγόνου, οι κρυσταλλίτες μεταβαίνουν στη μη αγωγίμη κατάσταση και το σύστημα μεταβάλλεται. Οι κρυσταλλίτες με μέση διάμετρο μικρότερη μιας κρίσιμης τιμής (D_{crit}) λόγω της στοιχειομετρίας τους δε διαθέτουν ελεύθερους φορείς. Στην περίπτωση ενός ημιαγωγού τύπου n (όπως SnO_2 και ZnO), η απορρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις:



Ένα μέρος των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας παγιδεύεται από μόρια ή ιόντα οξυγόνου αυξάνοντας έτσι την ηλεκτρική αντίσταση του οξειδίου. Όταν ακολουθεί η απορρόφηση ενός αναγωγικού αερίου (όπως H_2 , CO ή υδρογονάνθρακες), το απορροφημένο και το κρυσταλλικό οξυγόνο ανάγεται και τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη ζώνη αγωγιμότητας αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την πυκνότητα ηλεκτρονίων στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών (n_0). Ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα περιγράφεται ακολούθως [32]:

$$N_{free} = n_o 4/3\pi(D/2)^3 - (N_{OXY}^0 - N_{red}) (4\pi(D/2)^2 - f(D, D_{nN}, k)) \quad (8)$$

όπου ο πρώτος όρος αναφέρεται στον σταθερό αριθμό ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του κρυσταλλίτη και N_{OXY}^0, N_{red} είναι οι επιφανειακές πυκνότητες ατόμων ή ιόντων οξυγόνου και αναγωγικού αερίου, αντίστοιχα. Στην παραπάνω εξίσωση ισχύει η παραδοχή ότι εξαιτίας της συσσωμάτωσης η εκτεθειμένη στο περιβάλλον επιφάνεια του κρυσταλλίτη είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μιας σφαίρας διαμέτρου D , τη μέση διάμετρο (D_{nN}) των γειτονικών κρυσταλλιτών και τη διάταξη των ατόμων του κρυσταλλίτη (k).

- Όταν $N_{free} \leq 0$, σημαίνει ότι δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, και επομένως το στρώμα οξειδίου είναι μονωτικό.
- Όταν $N_{free} > 1$, το στρώμα οξειδίου είναι (ημι)αγώγιμο.
- Όταν $0 < N_{free} < 1$, ένας τυχαίος κρυσταλλίτης άγει με πιθανότητα που θα ισούται με N_{free} .

Το μοντέλο αγωγιμότητας που αναφέρθηκε παραπάνω εφαρμόζεται σε κάθε περίπτωση πολύ-κρυσταλλικού ημιαγώγιμου οξειδίου και επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως τον τύπο προσμίξεων (dopants), το μέγεθος των κρυσταλλιτών και το χαρακτήρα πολύ-κρυσταλλικότητας. Μονο-κρυσταλλικές επιφάνειες οξειδίων δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως αισθητήρες αερίων διότι στο σύστημα αυτό υπάρχει απουσία ενδοκρυσταλλικών ατελειών οι οποίες συνιστούν τη βάση της ενδογενούς αγωγιμότητας και κατ' επέκταση του μηχανισμού αίσθησης και ακόμα υπάρχει απουσία συσσωματωμάτων κρυσταλλιτών για να είναι δυνατή η διάχυση οξειδωτικών ή αναγωγικών ατόμων ή ιόντων που θα μεταβάλλουν

την αγωγιμότητα του σώματος (bulk conductivity) μέσω του ενδιάμεσου στρώματος αραίωσης.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας του πολύ-κρυσταλλικού υμενίου αποτελεί τον κύριο μηχανισμό αίσθησης αερίων σε αισθητήρες ημιαγώγιμων οξειδίων μετάλλων και βασίζεται στην ύπαρξη κρυσταλλικών ατελειών όπως οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, η αυξημένη παρουσία ή απουσία ενδοπλεγματικών κατιόντων μετάλλου και ξένων προσμίξεων και οι αντιδράσεις απορρόφησης που μεταβάλλουν την πυκνότητα και τη φύση των ατελειών αυτών. Η απορρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια του υμενίου και γενικότερα η επίδρασή του αποτελεί το βασικό στάδιο για την ανίχνευση αερίων. Ο μηχανισμός μεταβολής της αγωγιμότητας. Η περιγραφή της φυσικής και της χημικής απορρόφησης καθώς και των ατελειών στους κρυστάλλους παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Φυσική και χημική απορρόφηση

Για να πραγματοποιηθεί μία χημική αντίδραση μεταξύ των ατόμων αερίου και της επιφάνειας απαιτείται η απορρόφηση των μορίων ενός αερίου σε μια επιφάνεια. Αρχικά τα αντιδρώντα αέρια διαχέονται στην επιφάνεια και προσροφώνται. Ακολουθεί η αντίδραση στην επιφάνεια και τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση αποβάλλονται και διαχέονται πέρα από την επιφάνεια.

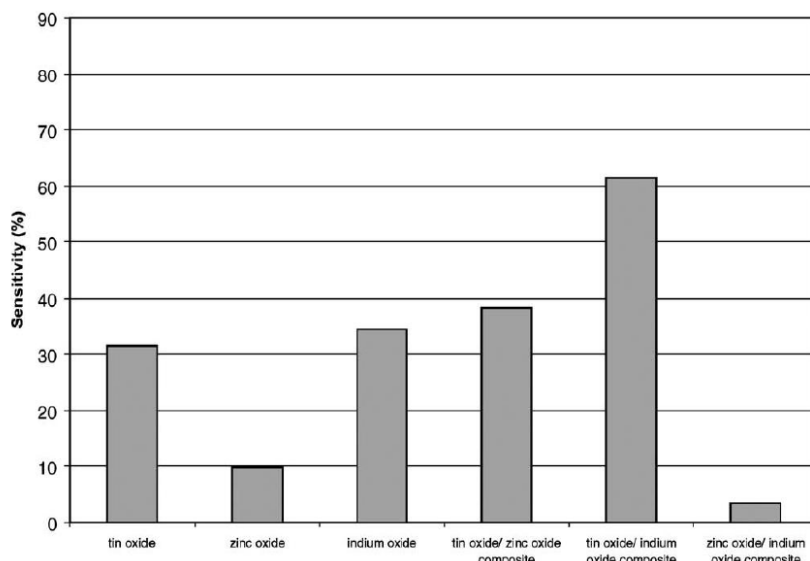
Η φυσική και η χημική απορρόφηση ενός μορίου σε μια επιφάνεια διαφέρουν εξαιτίας της φύσης των δεσμών που αναπτύσσονται και της αναδιανομής του ηλεκτρικού φορτίου. Στη φυσική απορρόφηση, η φύση των δεσμών έγκειται σε ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals χωρίς τη μεταφορά φορτίου από ή προς την επιφάνεια και η γεωμετρία της επιφάνειας δεν επηρεάζει την αντίδραση, η οποία είναι αντιστρεπτή και ταχεία χωρίς να απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης. Στη χημική απορρόφηση, ο δεσμός ανάμεσα στο αέριο και την επιφάνεια που αναπτύσσεται είναι ιοντικός ή ομοιοπολικός και η αντίδραση επηρεάζεται από τη γεωμετρία της επιφάνειας, είναι συνήθως μη αντιστρεπτή και απαιτεί ενέργεια ενεργοποίησης.

2.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων

2.1.3.1 Χημική σύνθεση

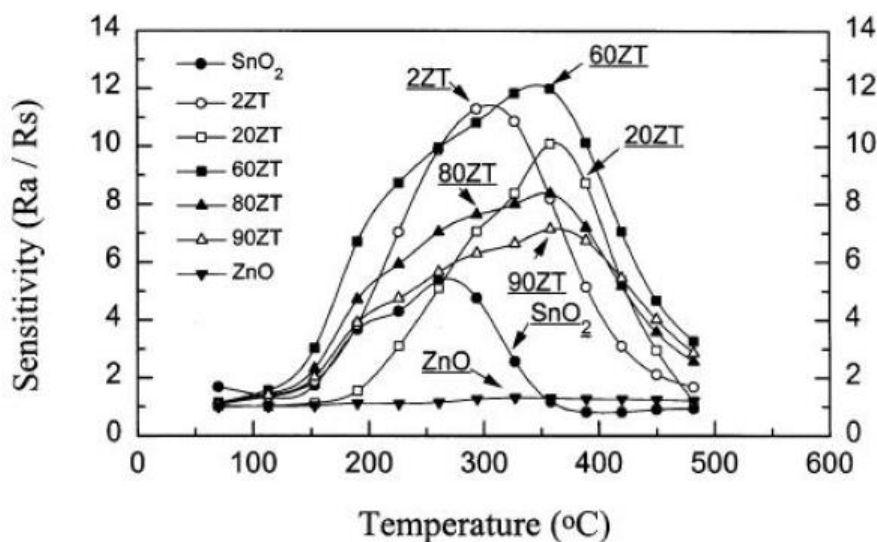
Τα ημιαγώγιμα οξείδια μετάλλων έχουν διερευνηθεί εκτεταμένα σε υψηλές θερμοκρασίες για την ανίχνευση απλών αερίων [33]. Υπάρχουν πολλές παράμετροι των υλικών για εφαρμογές αισθητήρων αερίων, για παράδειγμα η ικανότητα προσρόφησης, η καταλυτική δραστηριότητα, η ευαισθησία, η θερμοδυναμική σταθερότητα, κλπ. Πολλά οξείδια μετάλλων εμφανίζουν ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες, αλλά πολύ λίγα από αυτά διαθέτουν όλες αυτές τις απαιτήσεις. Οι πιο πρόσφατες εργασίες επικεντρώνονται σε σύνθετα υλικά, όπως $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ [34], $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [35], ZnO-CuO [36], κλπ. Εκτός από τα δυαδικά οξείδια μετάλλων, υπάρχουν πολυάριθμα τριμερή, τεταρτοταγή και σύμπλοκα οξειδίων μετάλλων, τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές [37]. Ο συνδυασμός μετάλλων οξειδίων και άλλων συστατικών, για παράδειγμα, νανοσωλήνων άνθρακα, έχουν διερευνηθεί πολύ.

Οι σύνθετοι αισθητήρες ZnO-SnO_2 παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ευαισθησία από τους μεμονωμένους αισθητήρες από διοξείδιο του κασσιτέρου ή οξείδιο του ψευδαργύρου υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες [35]. Οι λεπτομέρειες σχετικά με τη συνεργιστική δράση των δύο υλικών παραμένουν αδιευκρίνιστες. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.3* [38], οι αισθητήρες διοξειδίου του κασσιτέρου/οξειδίου του ψευδαργύρου και διοξειδίου του κασσιτέρου/οξειδίου του ινδίου εμφάνισαν υψηλότερη ευαισθησία σε σύγκριση με τους μεμονωμένους αισθητήρες οξειδίων μετάλλων.



Εικόνα 2.3 Απόκριση των αισθητήρων μεμονωμένων ή σύνθετων αερίων σε 5 ppm αιθανόλης σε 100% σχετική υγρασία (RH).

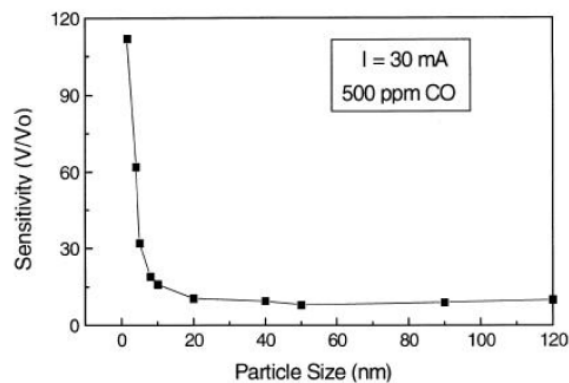
Η εξάρτηση από την θερμοκρασία της ευαισθησίας των σύνθετων υλικών SnO_2 , ZnO και ZnO-SnO_2 για την ανίχνευση CO (200 ppm) παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.



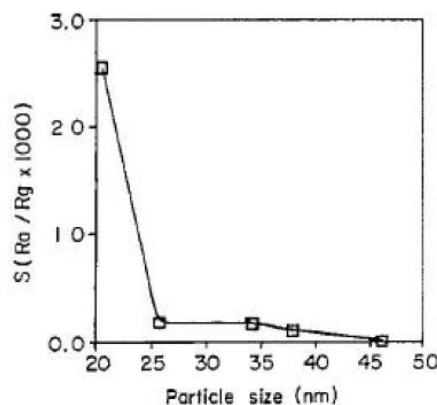
Εικόνα 2.4 Εξάρτηση από την θερμοκρασία της ευαισθησίας των σύνθετων υλικών SnO_2 , ZnO και ZnO-SnO_2 για την ανίχνευση CO (200 ppm). Το 20 ZT σημαίνει 20 mol% ZnO -80 mol% SnO_2 και τα άλλα (60ZT, 80ZT, 90 ZT) αντίστοιχα.

2.1.3.2 Μικροδομή

Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των αισθητήρων αερίων στερεάς κατάστασης προσδιορίζονται και από την λειτουργία του υποδοχέα και του μετατροπέα. Η σύνθεση οξειδίων μετάλλων με βέλτιστη μορφολογία και κρυσταλλογραφική δομή είναι πολύ σημαντική. Η ευαισθησία ενός αισθητήρα μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη χρήση υλικών με πολύ μικρούς κόκκους. Οι Lu, Liu, Dong, & Wang (2000) έδειξαν ότι η απόκριση αισθητήρων SnO_2 σε 500 ppm CO αυξάνεται δραστικά εάν η διάμετρος του σωματιδίου είναι μικρότερη από 10 nm (Εικόνα 2.5). Μελέτες αισθητήρων νανοσωματιδίων SnO_2 με έκθεση στο H_2 έδειξαν ότι η απόκριση αερίου χρησιμοποιώντας σωματίδια των 20 nm ήταν περίπου 10 φορές πιο ευαίσθητη από εκείνο της χρήσης σωματιδίων 25~40 nm [40] (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.5 Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην ευαισθησία του αισθητήρα αερίου για το CO



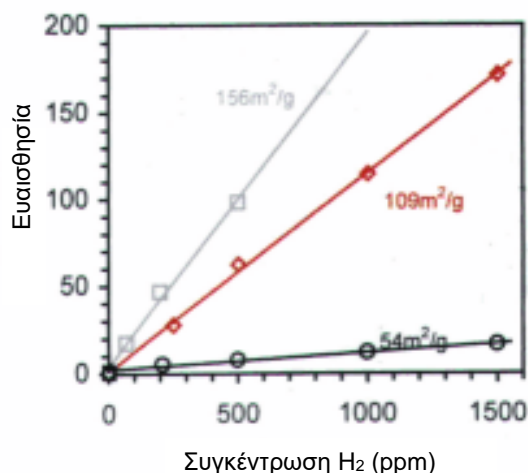
Εικόνα 2.6 Διακύμανση της ευαισθησίας με μέσο μέγεθος σωματιδίων.

Η επίδραση της μορφολογίας και της σύστασης της επιφάνειας επηρεάζει την ευαισθησία των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων και όπως συμβαίνει και στην ετερογενή κατάλυση, ο λόγος επιφάνειας/όγκου του στρώματος (καταλύτη) απαιτείται να είναι ο μέγιστος δυνατός [23].

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης απορρόφησης και αποβολής των προϊόντων, η μορφολογία και η σύσταση της επιφάνειας μεταβάλλεται. Η αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας μεταβάλλει την ενέργεια σύνδεσης των ατόμων του αερίου και του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα το υλικό να καταφεύγει σε πιο ευσταθείς καταστάσεις. Κατά τη διάρκεια αυτού του φαινομένου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα διαφορετικές αντιδράσεις, και κρίνεται απαραίτητη η ανάγκη για επάρκεια αντιδρώντων και αυξημένη ταχύτητα αντιδράσεων οδηγώντας σε γρήγορη αποκατάσταση της αγωγιμότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη απόκριση του αισθητήρα στις μεταβολές των προς ανίχνευση αερίων.

Πολλά ημιαγώγιμα οξείδια, όπως τα SnO_2 , ZnO , NiO κ.α. εμφανίζουν ενδογενή αγωγιμότητα η οποία οφείλεται σε ενδοκρυσταλλικές ή επιφανειακές ατέλειες. Οι ατέλειες αυτές μπορούν να αποδοθούν σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) οι οποίες εισάγουν ρηχές ενεργειακές στάθμες δοτών ελέγχοντας την αγωγιμότητα σώματος (bulk). Το οξυγόνο πέρα από τη συμμετοχή του στις αντιδράσεις με τα κατιόντα μετάλλου της επιφάνειας και την δέσμευση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, απορροφάται χημικά στην επιφάνεια αναπληρώνοντας τις κενές θέσεις της επιφάνειας. Η διάχυση του οξυγόνου στο σώμα του ημιαγωγού είναι ισοδύναμη με τη διάχυση των κενών ενδοκρυσταλλικών θέσεων προς την επιφάνεια. Η διάχυση των ιόντων οξυγόνου κάτω από την επιφάνεια είναι μία σχετικά αργή διαδικασία, αλλά οι μεταβολές που προκαλεί στην αγωγιμότητα μπορεί να είναι αναστρέψιμες.

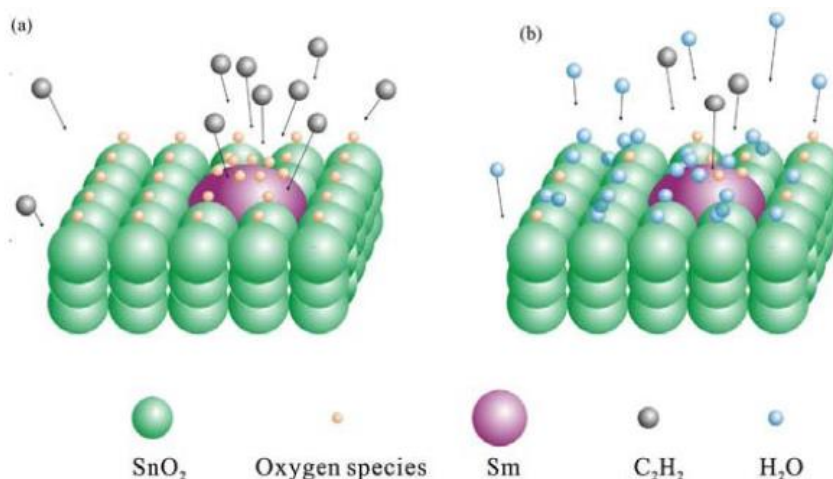
Επίσης η έκταση της επιφάνειας του οξειδίου μετάλλου που έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο ή με κάποιο αναγωγικό αέριο, καθορίζει την κινητικότητα και την ένταση του φαινομένου της μεταβολής της αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.7*. Συνήθως χρησιμοποιείται ο λόγος του εμβαδού επιφάνειας/όγκο του υποστρώματος (πορώδες του υλικού) όπου μπορεί να καθοριστεί η ικανότητα εφαρμογής της επιφάνειας ενός οξειδίου ως υλικό αίσθησης [23].



Εικόνα 2.7 Σχέση μεταξύ της ευαισθησίας αισθητήρα SnO₂ στους 300 °C με τη συγκέντρωση H₂ για διαφορετικές τιμές του λόγου του εμβαδού επιφάνειας/ του όγκου του υποστρώματος

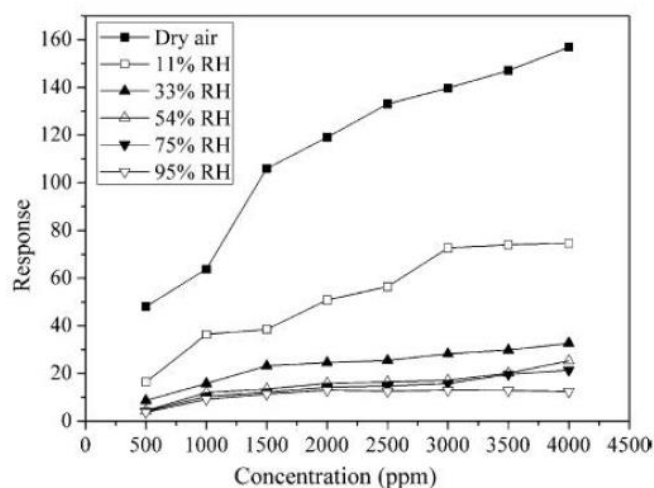
2.1.3.3 Υγρασία και Θερμοκρασία

Η υγρασία του περιβάλλοντος είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση τους αισθητήρες αερίων οξειδίου μετάλλων. Ωστόσο, ο μηχανισμός ανίχνευσης υδρατμών και άλλων αερίων ρύπανσης, όπως CO, NO₂, H₂S, είναι διαφορετικός. Για αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων οι αισθητήρες υγρασίας ιοντικού τύπου είναι οι πιο κοινοί. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας εξαρτάται από το H⁺ ή το H₃O⁺, από την αποσύνθεση του νερού προσρόφησης [41]. Η προσρόφηση νερού στην επιφάνεια του οξειδίου μετάλλου δεν δίνει ηλεκτρόνια στην επιφάνεια ανίχνευσης. Επιπλέον, η ευαισθησία των αισθητήρων οξειδίων μετάλλων μειώνεται [42]: Η αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας του οξυγόνου και των μορίων του νερού οδηγούν σε μείωση της αντίστασης αναφοράς του αισθητήρα αερίων οδηγώντας σε μείωση της ευαισθησίας. Ακόμα, η απορρόφηση των μορίων νερού οδηγεί σε μικρότερη χημειορρόφηση ειδών οξυγόνου στην επιφάνεια SnO₂ λόγω της μείωσης της επιφάνειας που είναι υπεύθυνη για την απόκριση του αισθητήρα. Από την άλλη πλευρά, τα μόρια του νερού λειτουργούν επίσης ως εμπόδιο της προσρόφησης C₂H₂. Η επιφανειακή μετανάστευση του C₂H₂ στην επιφάνεια του SnO₂ γίνεται δύσκολη, και έτσι η ευαισθησία μειώνεται και οι χρόνοι απόκρισης και ανάκτησης αυξάνονται. Η Εικόνα 2.8 δείχνει την επίδραση της υγρασίας στις ιδιότητες ανίχνευσης C₂H₂.



Εικόνα 2.8 Μηχανισμός ανίχνευσης αερίων στην ατμόσφαιρα με αισθητήρα SnO_2 (α) C_2H_2 και (β) C_2H_2 και υγρασίας

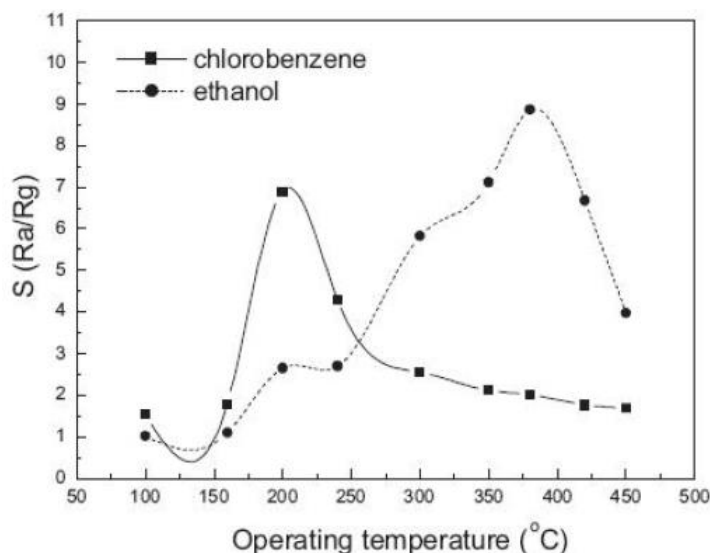
Η προσρόφηση νερού μειώνει σημαντικά την ευαισθησία των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9. Επιπλέον, η παρατεταμένη έκθεση σε υγρό περιβάλλον οδηγεί στον σταδιακό σχηματισμό σταθερά χημειοροφημένου OH στην επιφάνεια, επιδεινώνοντας την ευαισθησία των αισθητήρων αερίων. Εντούτοις, οι ρίζες υδροξυλίου στην επιφάνεια αρχίζουν να προσροφώνται περίπου στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και μπορούν να απομακρυνθούν με θέρμανση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $400\text{ }^\circ\text{C}$ [8].



Εικόνα 2.9 Απόκριση του αισθητήρα SnO_2 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις C_2H_2 και σε διαφορετική σχετική υγρασία ατμόσφαιρας (RH%)

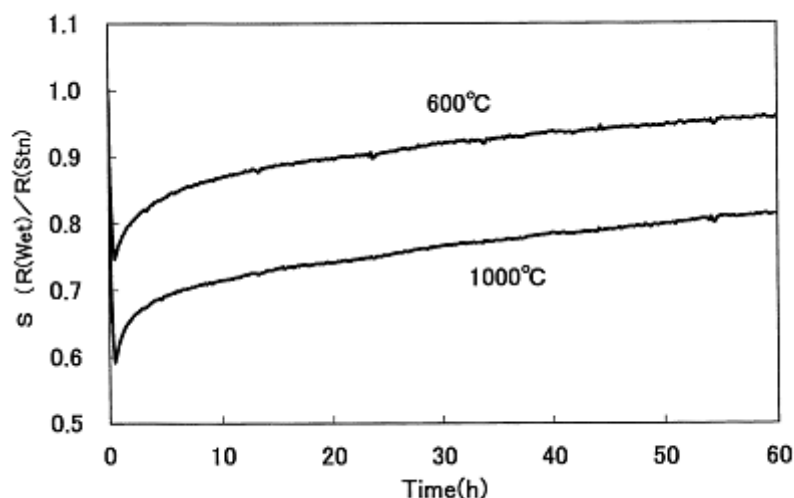
Η θερμοκρασία είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας για τους αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων. Τυπικές καμπύλες της απόκρισης αερίου έναντι της θερμοκρασίας

δείχνονται στην *Εικόνα 2.10*. Οι αισθητήρες αερίων με διαφορετικές συνθέσεις έχουν παρόμοια σχήματα. Οι αποκρίσεις αυξάνονται και φτάνουν τα μέγιστα επίπεδα σε μια ορισμένη θερμοκρασία, και στη συνέχεια μειώνονται γρήγορα με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η τάση παρατηρείται συχνά σε πολλές αναφορές [43].



Εικόνα 2.10 Απόκριση αερίου σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του πορώδους αισθητήρα νανοπλάκας ZnO σε 100 ppm χλωροβενζόλιο και αιθανόλη

Η υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών (grain size), καθώς η ενέργεια που προσδίδεται στο σύστημα εξαιτίας της θέρμανσης προκαλεί αναδιατάξεις των ατόμων του πλέγματος και οδηγεί σε αύξηση της κρυσταλλικότητας, μειώνοντας έτσι τις ενδοκρυσταλλικών ατελειών και βελτιώνοντας τη στοιχειομετρία. Η ευαισθησία στην ανίχνευση των αερίων αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών [44], καθώς προκαλείται μία σχετική αδρανοποίηση του οξειδίου στις μεταβολές της υγρασίας. Κατά την πρώτη φάση όπου λαμβάνει χώρα μία απότομη μεταβολή της αγωγιμότητας κυριαρχούν δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί: η προσφορά ηλεκτρονίων από υδροξύλια απορροφημένου νερού και η ύπαρξη ήδη απορροφημένων ιόντων οξυγόνου που έχουν απογυμνώσει τις περιοχές αραίωσης. Κατά τη δεύτερη φάση, η απορρόφηση οξυγόνου αφαιρεί φορείς αγωγιμότητας και παράλληλα η σύνδεσή του με πρωτόνια της επιφάνειας προερχόμενα από την αρχική απορρόφηση νερού οδηγεί σε σχηματισμό νερού, το οποίο αποβάλλεται και έτσι μειώνεται η αγωγιμότητα (*Εικόνα 2.11*).



Εικόνα 2.11 Σχετική μεταβολή της αντίστασης αισθητήρα SnO_2 πάχους $100\mu\text{m}$ λόγω έκθεσης σε βηματική μεταβολή της υγρασίας ($9 \rightarrow 32\text{g/m}^3$) για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες (600°C & 1000°C). Θερμοκρασία λειτουργίας 460°C .

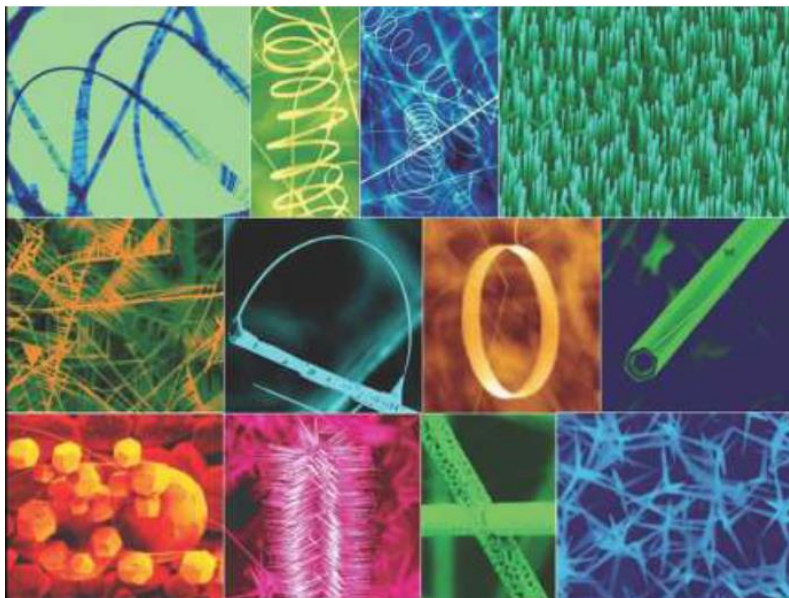
2.2 Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

2.2.1 Ιδιότητες

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας ημιαγωγός τύπου II-VI με άμεσο ενεργειακό χάσμα 3.4 eV σε θερμοκρασία δωματίου [45]. Είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό σε διάφορες εφαρμογές όπως αισθητήρες αερίων, επιχρίσματα με υπεριώδη ακτινοβολία, πιεζοηλεκτρικές συσκευές, διατάξεις επιφανειακού ακουστικού κύματος (SAW) και διαφανή ηλεκτρόδια αγωγίμου οξειδίου [46]. Πρόσφατα, το ZnO έχει επίσης προσελκύσει την προσοχή για την πιθανή εφαρμογή του σε διόδους εκπομπής φωτός μικρού μήκους κύματος (LED) και διόδους λέιζερ (LDs), επειδή οι οπτικές ιδιότητες του ZnO είναι παρόμοιες με εκείνες του GaN [47].

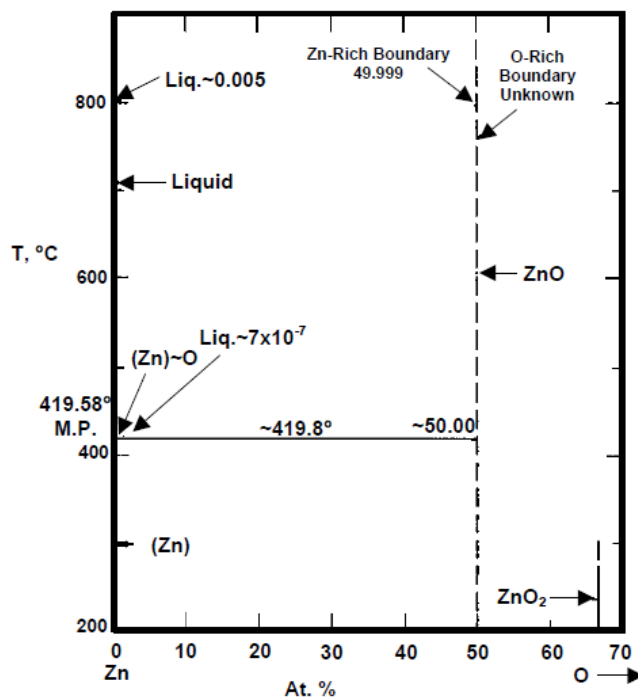
Το ZnO βρίσκεται στη φύση ως *zincite*, περιέχει ορισμένη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και μπορεί να έχει κόκκινο ή κίτρινο χρώμα. Η καθαρή μορφή του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι άχρωμη λόγω του υψηλού ενεργειακού χάσματος [48]. Το ZnO είναι βιο-ασφαλές και βιο-συμβατό, και τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει εστιάσει στην κατασκευή

μονοδιάστατων (1D) νανοδομών ZnO και στο συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθός τους αναπτύσσοντας έτσι διάφορες μορφές όπως νανογέφυρες, νανοράβδους, νανοζώνες, νανονήματα, νανοσωλήνες, νανοέλικες, νανοδακτύλιους (Εικόνα 2.12).



Εικόνα 2.12 Διάφορες νανοδομές του οξειδίου του ψευδαργύρου.

Η Εικόνα 2.13 δείχνει το διάγραμμα φάσεων του δυαδικού συστήματος Zn-O [49]. Η στερεή φάση ισορροπίας του συμπυκνωμένου συστήματος Zn-O σε υδροστατική πίεση 0,1 MPa είναι η εξαγωνική δομή του βουρτσίτη (wurtzite). Επίσης, έχει αναφερθεί ότι το ZnO μπορεί να υπάρχει μεταστατικά σε θερμοκρασία δωματίου σε δύο ενδοκεντρωμένες κυβικές δομές: τη δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και τη δομή του ορυκτού άλατος (rock salt). Ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τα δεδομένα που σχετίζονται με τις κρυσταλλικές δομές του ZnO.



Εικόνα 2.13 Διάγραμμα φάσεων του δυαδικού συστήματος Zn-O σε υδροστατική πίεση 0,1 MPa

	Stable phases at 0.1 MPa			Other phases	
	Zn	ZnO (I)	ZnO ₂	ZnO (II)(a)	ZnO (III)
Composition, at.% O	~0	49.9 to 50.0	~66.7	~50	~50
Pearson symbol	<i>hP2</i>	<i>hP4</i>	<i>cP12</i>	<i>cF8</i>	<i>cF8</i>
Space group	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>Pa3</i>	<i>Fm3(-)m</i>	<i>F4(-)3m</i>
Prototype	Mg	ZnO (wurtzite)	FeS ₂ (pyrite)	NaCl	ZnS (sphalerite)

Πίνακας 2.1 Ιδιότητες κρυσταλλικής δομής του ZnO

Η εξαγωνική δομή του βουρτσίτη έχει πλεγματικές σταθερές $a=0,32495$ nm, $c=0,52069$ nm και $u=0.382$ [50]. Στην ιδανική περίπτωση, ο λόγος c/a είναι ίσος με 1,6333 και ο εσωτερικός παράγοντας u είναι ίσος με 0,375. Σε ένα μείγμα AB, η σειρά με την οποία είναι τοποθετημένα τα άτομα A και B στην διεύθυνση είναι η κύρια διαφορά μεταξύ των δομών του βουρτσίτη και του σφαλερίτη. Δυο ελαφρώς διαφορετικές γειτονικές αποστάσεις στη

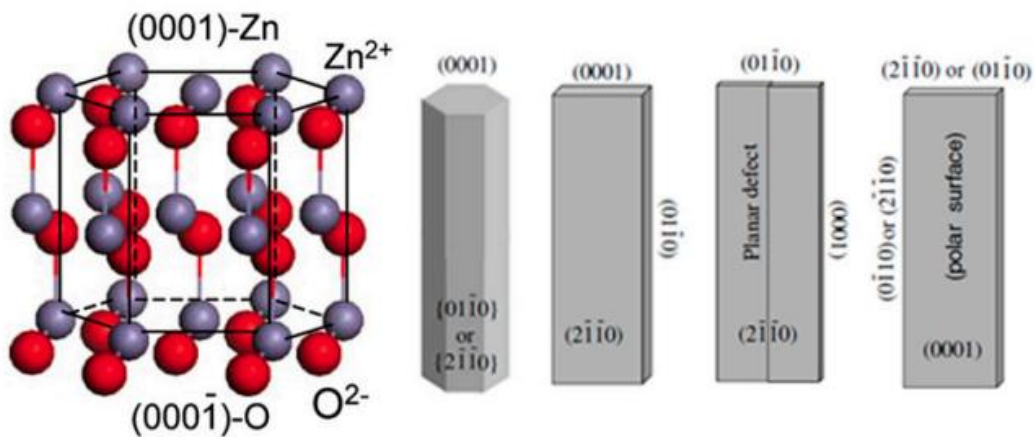
δομή του βουρτσίτη παρατηρούνται: μια με μήκος $R^{(1)} = u \cdot c$ και οι άλλες τρεις με μήκος που ορίζεται από την επόμενη εξίσωση, εξαιτίας της μικρής απόκλισης του λόγου c/a και της σταθεράς u από τις ιδανικές τιμές:

$$R^{(2)} = \left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Η ιδανική δομή βουρτσίτη και άρα οξειδίου του ψευδαργύρου καθορίζεται ως:

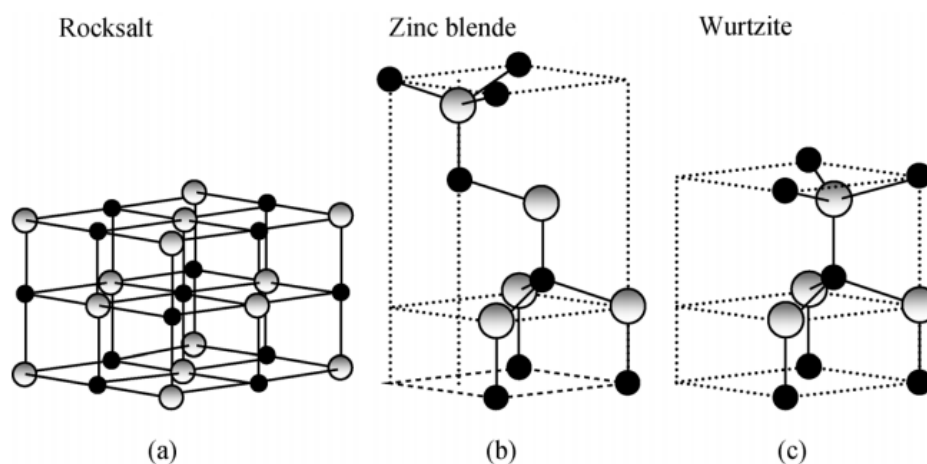
$$R^{(1)} = R^{(2)}$$

Η απόκλιση των παραμέτρων c/a και u από τις ιδανικές τους τιμές είναι ανάλογες με το κρυσταλλικό πεδίο Δ_{cr} στη δομή βουρτσίτη. Η δομή του βουρτσίτη περιγράφεται ως ένα σύνολο εναλλασσόμενων επιπέδων στον άξονα c , τα οποία αποτελούνται από τα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} σε τετραεδρική διάταξη. Τα τετραεδρικώς διατεταγμένα ιόντα στη δομή του βουρτσίτη επιφέρουν την απουσία του κέντρου μάζας και επομένως πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες. Στην *Εικόνα 2.14* απεικονίζονται το μοντέλο κρυσταλλικής δομής βουρτσίτη του ZnO καθώς και οι τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης 1D νανοδομών ZnO και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα [51].



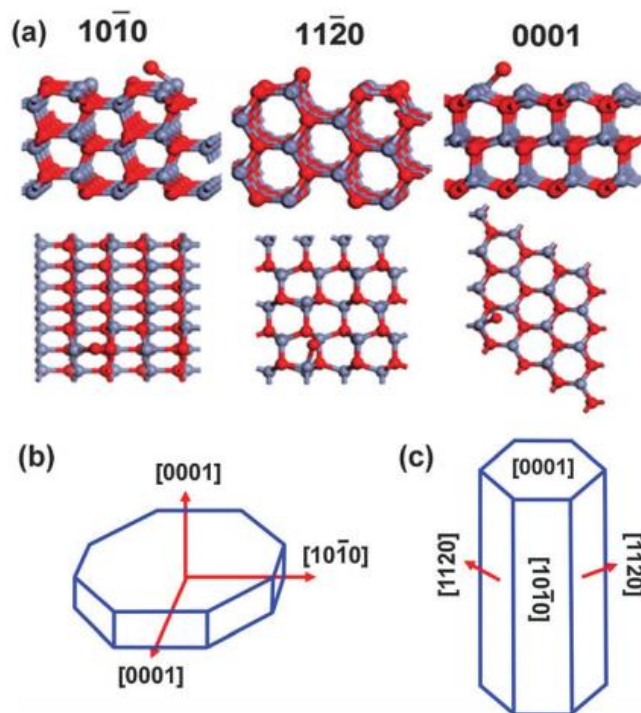
Εικόνα 2.14 Μοντέλο κρυσταλλικής δομής βουρτσίτη του ZnO και τυπικές μορφολογίες ανάπτυξης 1D νανοδομών ZnO και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα

Η δομή σφαλερίτη του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι μετασταθής και η σταθεροποίησή της μπορεί να συμβεί με την ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα ZnS, GaAs/ZnS και Pt/Ti/SiO₂/Si, εμφανίζοντας τοπολογική συμβατότητα ώστε να αποφευχθεί η ενδογενής τάση για τη δημιουργία της δομής του βουρτσίτη. Σε πολύ υψηλές πιέσεις, το ZnO με δομή βουρτσίτη μετατρέπεται στη δομή του ορυκτού άλατος εξαιτίας της μείωσης των πλεγματικών διαστάσεων [50]. Παρόλα αυτά, μία επιταξιακή ανάπτυξη δε μπορεί να σταθεροποιήσει τη δομή του ορυκτού άλατος (Εικόνα 2.15).



Εικόνα 2.15 Κρυσταλλική δομή του ZnO: (a) ορυκτό άλας, (b) σφαλερίτης και (c) βουρτσίτης.

Οι πολικές επιφάνειες του ZnO αποτελούν ένα ακόμα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του. Η βασική επιφάνεια είναι η πιο κοινή επιφάνεια. Θετικά φορτισμένες Zn-(0001) και αρνητικά φορτισμένες O-(0001⁻) επιφάνειες παράγονται από αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Η δομή του ZnO παραμένει σταθερή καθώς οι πολικές επιφάνειες διαθέτουν επίπεδα ή απεικονίζουν επιφάνειες που είναι συμπαγείς και αναδομημένες. Εξαίρεση αποτελούν οι επιφάνειες των επιπέδων $\text{ZnO} \pm (0001)$ οι οποίες είναι ατομικά επίπεδες και σταθερές χωρίς αναδόμηση. Δυο ακόμα κοινά επίπεδα για το ZnO είναι το $\{2110\}$ και το $\{0110\}$ τα οποία αποτελούν μη πολικές επιφάνειες και εμφανίζουν πιο χαμηλή ενέργεια από το επίπεδο $\{0001\}$ (Εικόνα 2.16) [52].



Εικόνα 2.16 (α) Πλευρική όψη (επάνω) και άνω όψη (κάτω) των τριών διαφορετικών επιφανειών των κρυστάλλων ZnO (τα κόκκινα και μπλε άτομα αντιπροσωπεύουν το O και τον Zn, αντίστοιχα). Σχηματική απεικόνιση των κρυσταλλικών επιφανειών σε: (b) εξαγωνική δομή ZnO νανοπλακών και (c) σε νανοσωλήνες ZnO.

Οι βασικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Πλεγματικές σταθερές στους 300 K	a_0	0.324 95 nm
	c_0	0.520 69 nm
	c_0 / a_0	1.602 (για ιδανική εξαγωνική δομή 1.633)
u		0.345
Πυκνότητα		5.606 gr cm ⁻³
Σταθερή φάση στους 300 K		Βουρτσίτης
Μήκος δεσμού		1.977 μm
Σημείο τήξης		1975 °C
Θερμική αγωγιμότητα		0.6, 1-1.2
Γραμμικός συντελεστής διαστολής (/C)		a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.9×10^{-6}
Στατική διηλεκτρική σταθερά		8.656
Συντελεστής διάθλασης		2.008, 2.029
Ενεργειακό χάσμα		3.37 eV, άμεσο
Ενδογενής συγκέντρωση φορτίου		<106 cm ⁻³
Τάση εκκένωσης (10 ⁶ V cm ⁻¹)		5.0
Ταχύτητα κορεσμού (10 ⁷ cm s ⁻¹)		3.0
Ενέργεια δεσμού εξιτονίου		60 meV
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου		0.24m _e
Ενεργός μάζα οπής		0.59m _e
Σκληρότητα Knoop		0.5 N/cm ²
Ελάχιστη πίεση στο σημείο τήξης		7.82 atm
Θερμοχωρητικότητα		9.6 cal/mol K
Θερμότητα κρυστάλλωσης		62 KJ/mol
Μέτρο του Young (bulk ZnO)		111 .2 ± 4.7 GPa

Πίνακας 2.2 Βασικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου.

2.2.2 Χρήσεις

Το οξείδιο του ψευδαργύρου βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, κάποιες από τις οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια [6]:

Εφαρμογές στη βιομηχανία ελαστικών

Το οξείδιο του ψευδαργύρου συνεισφέρει στη χημική ενδυνάμωση των ελαστικών και στην αποτροπή της γήρανσης λόγω υπερθέρμανσης. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι συμβάλλει στην επιτάχυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης των ελαστικών. Έχει την ικανότητα να απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία προστατεύοντας τα ελαστικά από τη μακρόχρονη έκθεσή τους στον ήλιο.

Εφαρμογές στα πλαστικά

Το οξείδιο του ψευδαργύρου παρέχει μία πληθώρα ιδιοτήτων στον τομέα των πλαστικών. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η βελτίωση της μηχανικής αντοχής των πλαστικών με συνέπεια την αύξηση της ανθεκτικότητάς τους. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί αύξηση της αντοχής των πλαστικών στη φωτιά εξαιτίας της βελτίωσής της θερμικής αντοχής τους. Γενικότερα, με τη χρήση του ZnO επιτυγχάνεται η προστασία των πλαστικών από τη φθορά του χρόνου και της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Εφαρμογές στα κεραμικά

Το οξείδιο του ψευδαργύρου προσφέρει ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων στην επεξεργασία του γυαλιού όπως η μείωση του συντελεστή της θερμικής διαστολής του. Με αυτό τον τρόπο, στο γυαλί εμφανίζει υψηλή λαμπρότητα και στιλπνότητα καθώς και υψηλή σταθερότητα απέναντι στην παραμόρφωση υπό την εφαρμογή πίεσης.

Εφαρμογές στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών

Οι οπτικές και βιοχημικές ιδιότητες του ZnO προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε μία ποικιλία φαρμάκων και καλλυντικών. Η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας οδηγεί στην προστασία του δέρματος από τον ήλιο και την αποφυγή εγκαυμάτων. Ιδιαίτερα σημαντικές είναι και οι αντισηπτικές και οι αντιμικροβιακές ιδιότητες που του έχουν αποδοθεί.

Εφαρμογές σε διόδους (Varistors)

Το ZnO παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην προστασία των κυκλωμάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή υψηλές τάσεις, λόγω της κεραμικής τους φύσης. Συγκεκριμένα, συμβάλλει στην προστασία ηλεκτρονικών κυκλωμάτων καθώς και στην προστασία κυκλωμάτων από υπερφόρτωση σε βιομηχανίες διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης πληροφοριών.

2.2.3 ZnO σε αισθητήρες αερίων

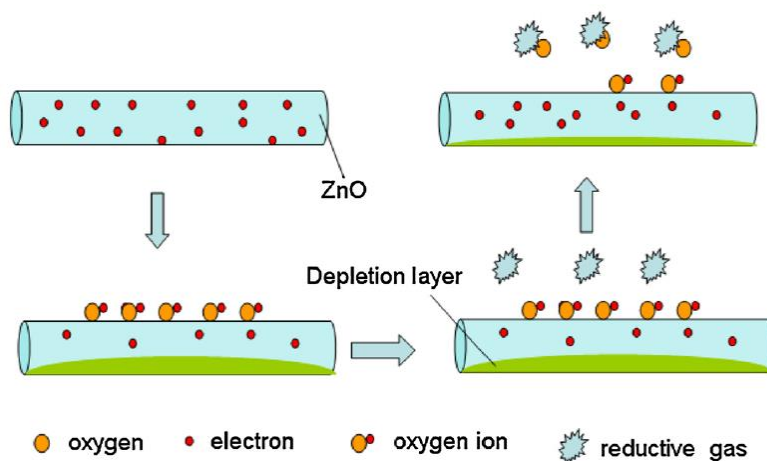
2.2.3.1 Αισθητήρας αναγωγικών αερίων

Οι νανοδομές ZnO θεωρούνται ως οι πιο κατάλληλες για τη δοκιμή αναγωγικών αερίων λόγω της υψηλής ευαισθησίας τους. Μόλις απορροφηθούν στην επιφάνεια των νανοδομών ZnO, τα αναγωγικά μόρια αερίων όπως το H_2 [53], το CO [54], το CO_2 [55], το H_2S (Wang, Chu, & Wu, 2006), η NH_3 [57] και το CH_4 [58] αντιδρούν με τα προσροφημένα ιόντα O_2^- , O^- ή O^{2-} και απελευθερώνουν τα ηλεκτρόνια πίσω στις νανοδομές ZnO. Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων, οι νανοδομές ZnO απορροφούν μεγάλη ποσότητα αέριων μορίων μετά την έκθεσή τους στο αέριο, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της αγωγιμότητάς.

Η Εικόνα 2.17 δείχνει το σχηματισμό του στρώματος απογύμνωσης στις νανοδομές ZnO. Το στρώμα απογύμνωσης (depletion layer) σχηματίζεται μετά την απορρόφηση των ηλεκτρονίων και η αντίσταση των νανοδομών ZnO αυξάνεται αναλογικά. Το αναγωγικό αέριο αντιδρά με τα ιόντα O^- , το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



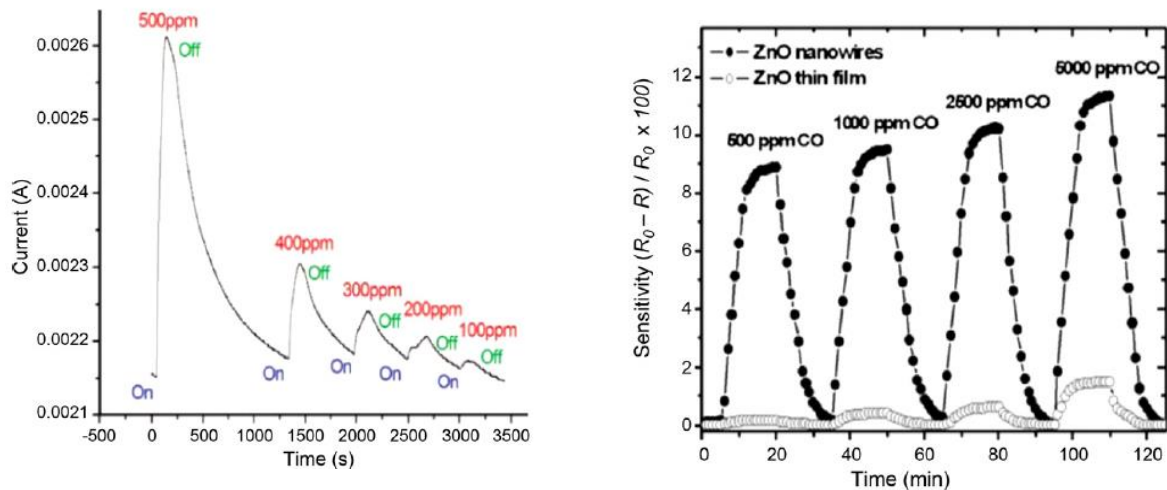
όπου R είναι το αναγωγικό μόριο αερίου.



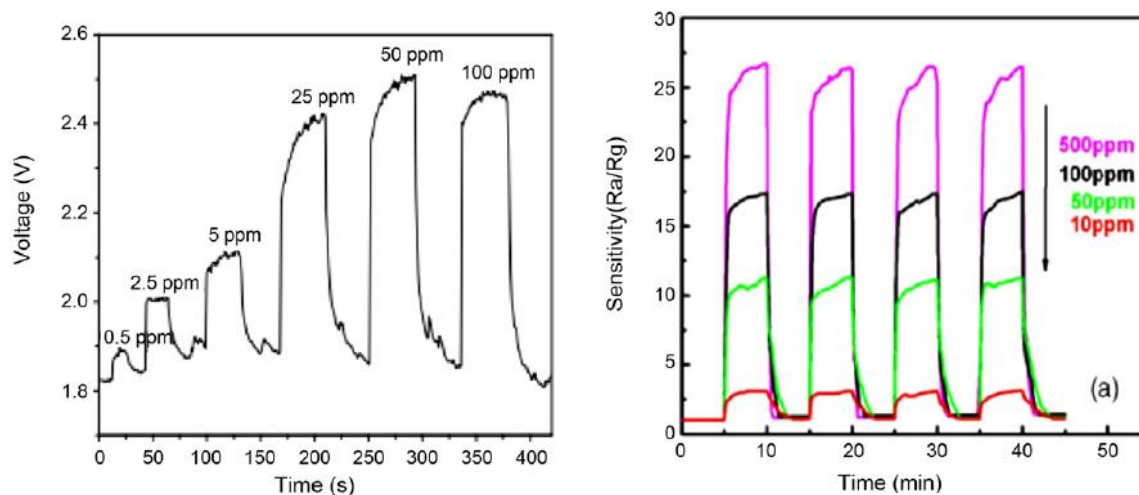
Εικόνα 2.17 Σχηματική απεικόνιση αισθητήρα αναγωγικών αερίων.

Τα απελευθερωμένα ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αυξάνουν τη συγκέντρωση του φορέα, κάνοντας το στρώμα απογύμνωσης λεπτότερο και μειώνοντας την αντίσταση των νανοδομών ZnO. Η απότομη αύξηση του ρεύματος ή η μείωση της αντίστασης μπορεί να παρακολουθείται από τη μεταβολή αντίστοιχων σημάτων από τα ηλεκτρικά όργανα [59].

Το σήμα του αισθητήρα μπορεί να είναι η αλλαγή της αντίστασης, του ρεύματος, της αγωγιμότητας ή της τάσης. Οι Xudong, Yong, Zhou, Jinhui, & Zhong (2009) έχουν κατασκευάσει έναν αισθητήρα ZnO λεπτού υμενίου με κρυσταλλική μεσοπορώδη νανοδομή, η οποία έχει απόκριση στο CH₄ έως 100 ppm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.18. Μέσω της λιθογραφίας έχει κατασκευαστεί από τους Ra, Choi, Kim, Hahn, & Im (2008) ο αισθητήρας νανονήματος ZnO για την απόκριση του CO. Η Εικόνα 2.18 συγκρίνει την ευαισθησία του αισθητήρα CO βασιζόμενου στο νανονήμα (nanowire) και στη νανοταινία (nanofilm) ZnO. Η μεταβολή της τάσης της συσκευής του αισθητήρα έχει χρησιμοποιηθεί ως σήμα αισθητήρα για την ανίχνευση NH₃ από τους Li et al. (2012) και σε έναν αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση του H₂S που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο μεταφοράς ατμού-φάσης από τους Zhang, Yu, Li, Zhu, & Wan (2008), και παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.19.



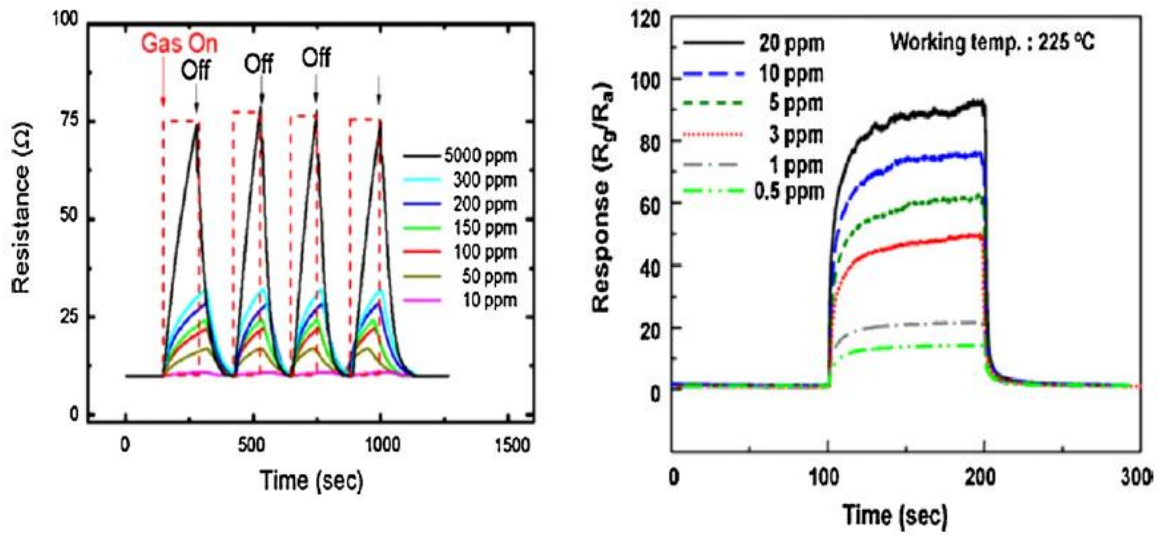
Εικόνα 2.18 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση του CH₄ και του CO.



Εικόνα 2.19 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση της NH_3 και του H_2S .

2.2.3.2 Αισθητήρας οξειδωτικών αερίων

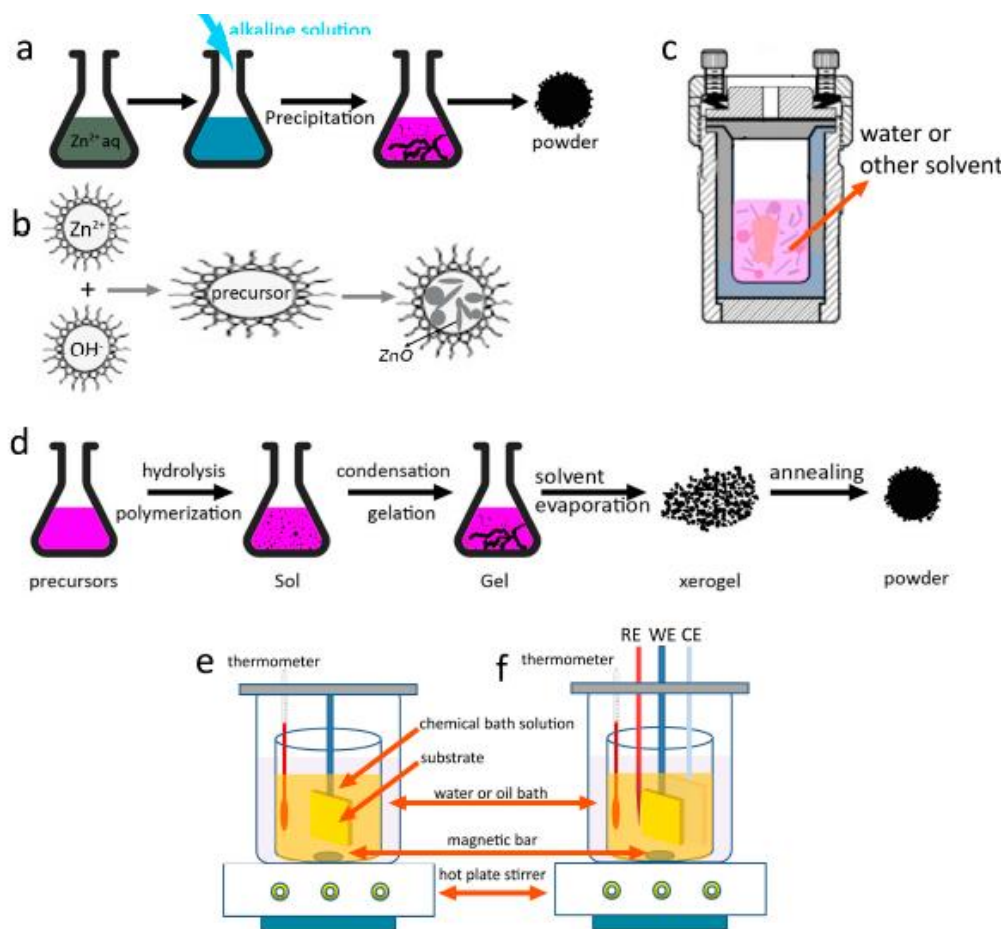
Τα οξειδωτικά αέρια όπως NO_2 [64], NO [65], O_3 [66] και O_2 [67], μπορούν επίσης να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας αισθητήρες που βασίζονται σε νανοδομές ZnO , αλλά ο μηχανισμός είναι αντίθετος με εκείνον των αναγωγικών αερίων. Μετά την απορρόφηση στην επιφάνεια των νανοδομών ZnO , το άτομο του O των οξειδωτικών αερίων μορίων απορροφάει τα ηλεκτρόνια από τις νανοδομές ZnO αντί να απελευθερώσει ηλεκτρόνια. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.20, το στρώμα εξάντλησης γίνεται παχύτερο λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης του φορέα. Το παχύτερο στρώμα εξάντλησης σημαίνει αύξηση της αντίστασης ή μείωση του ρεύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως σήματα για τον αισθητήρα. Οι καμπύλες αισθητήρων των νανοδομών ZnO σε O_2 [68], NO_2 [69] φαίνονται στην Εικόνα 2.20.



Εικόνα 2.20 Σήματα του αισθητήρα ZnO για την ανίχνευση του O_2 και του NO_2 .

2.2.4 Μέθοδοι σύνθεσης

Η σύνθεση των νανοδομών ZnO σχετίζεται με φυσικές [φυσική εναπόθεση ατμών, διαδικασία στερεού-ατμού (solid-vapor process), διαδικασία ατμού-υγρού-στερεού, χρήση λέιζερ (pulse laser deposition)], χημικές (αντίδραση φάσης αερίου, συνθέσεις ‘υγρής χημείας’), ή βιολογικές μεθόδους [70]. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, η σύνθεση ‘υγρής χημείας’ παρουσιάζει μοναδικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος (χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και μειωμένο κόστος εξοπλισμού), την επεκτασιμότητα και την ευκολία χειρισμού. Η σύνθεση των νανοδομών με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες με εφαρμογή σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας (<200 °C) προσελκύοντας αυξανόμενο ενδιαφέρον. Η συνήθης σύνθεση ‘υγρής χημείας’ περιλαμβάνει συγκαταβύθιση, μικρογαλακτώματα, υδροθερμική, sol-gel, χημική και ηλεκτροχημική εναπόθεση (Εικόνα 2.21).

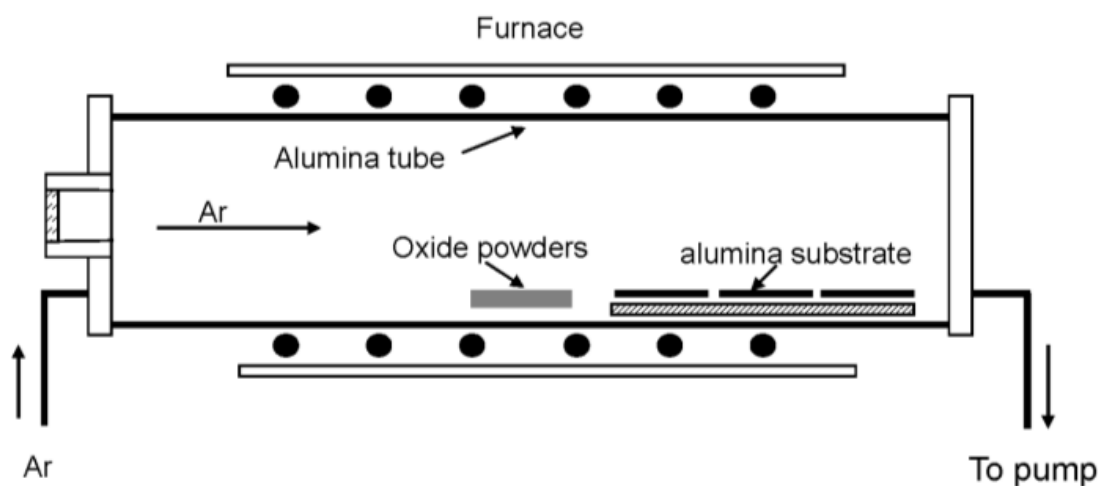


Εικόνα 2.21 Τυπικές μέθοδοι 'υγρής χημείας' για τη σύνθεση νανοδομών 3D ZnO. a) Συγκатаβύθιση, b) μικρογαλακτώματα, c) υδροθερμική / σολβοθερμική d) sol-gel e) χημική εναπόθεση και f) ηλεκτροχημική εναπόθεση

2.2.4.1 Τεχνική στερεού ατμού (vapor-solid-solid process)

Η σύνθεση νανოსωλήνων/νανοζωνών με τη διαδικασία στερεού-ατμού (vapor-solid-solid process) είναι μια μέθοδος κατά την οποία υλικά είτε συμπυκνωμένα είτε υπό τη μορφή σκόνης εξατμίζονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ακολουθεί η συμπύκνωση της αέριας φάσης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης προκειμένου να σχηματισθεί το τελικό προϊόν. Η μέθοδος αναπτύσσεται σε μία διάταξη που αποτελείται από έναν οριζόντιο φούρνο, έναν σωλήνα από αλούμινα, ένα σύστημα αντλίας, ένα σύστημα ελέγχου και παροχής αερίου. Το αέριο εισέρχεται από το αριστερό άκρο του σωλήνα από αλούμινα και αντλείται από το δεξί άκρο. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη

τοποθετούνται σε ένα σκαφίδιο από αλούμινα και εισάγονται στο κέντρο του σωλήνα, όπου υφίσταται η υψηλότερη θερμοκρασία. Στην κατεύθυνση ρεύματος τοποθετούνται υποστρώματα αλούμινας για την περισυλλογή των προϊόντων σύνθεσης. Πρόκειται για ένα απλό εξοπλισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται υψηλός έλεγχος του τελικού προϊόντος (Εικόνα 2.22).



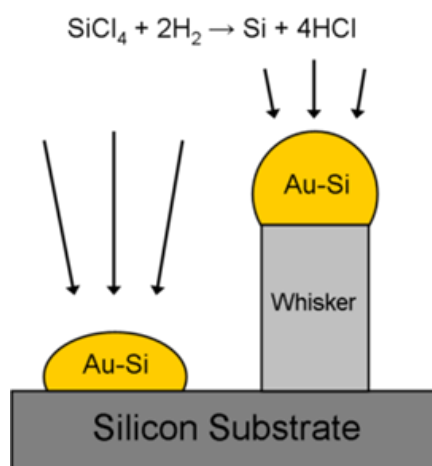
Εικόνα 2.22 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής συσκευής για την ανάπτυξη των οξειδίων νανοδομών των οξειδίων με την μέθοδο VSS.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας, της πίεσης, του φέροντος αερίου (είδος και ταχύτητα ροής), του υποστρώματος και του χρόνου εξάχνωσης είναι απαραίτητος κατά τη διάρκεια της θερμικής εξάχνωσης. Η πτητικότητα της πρώτης ύλης σχετίζεται με την επιλογή της αρχικής θερμοκρασίας, η οποία ρυθμίζεται ώστε να βρίσκεται ελάχιστα πιο κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού. Η πίεση καθορίζεται από το ρυθμό εξάχνωσης ή την τάση ατμών της πρώτης ύλης. Το είδος του τελικού προϊόντος καθορίζεται από τη θερμοκρασία κάθε υποστρώματος [71].

2.2.4.2 Τεχνική ατμού-υγρού-στερεού (VLS)

Η διαδικασία ατμού-υγρού-στερεού (VLS) είναι μία μέθοδος για τη σύνθεση μονοδιάστατων νανοδομών με χημική εναπόθεση ατμού. Η διαδικασία της δημιουργίας ενός κρυστάλλου μέσω της άμεσης προσρόφησης του αερίου σε μια στερεή επιφάνεια έχει πολύ αργό ρυθμό. Η τεχνική VLS εισάγει ένα καταλυτικό κράμα υγρής φάσης με το οποίο ο ατμός μπορεί να

απορροφηθεί ταχέως σε επίπεδο υπερκορεσμού και ακολούθως λαμβάνει χώρα η δημιουργία κρυστάλλων από εμπύρηνους σπόρους στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Οι φυσικές ιδιότητες των νανοημάτων που σχηματίζονται με αυτή τη μέθοδο εξαρτώνται από το μέγεθος και τα φυσικά χαρακτηριστικά του υγρού κράματος. Τρία βασικά στάδια περιγράφουν το μηχανισμό VLS. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η παρασκευή ενός σταγονιδίου υγρού κράματος πάνω στο υπόστρωμα από το οποίο ένας νανοκρύσταλλος θα σχηματιστεί. Στο δεύτερο στάδιο, η ουσία που θα αναπτυχθεί ως ατμός εισέρχεται στο σύστημα, απορροφάται στην επιφάνεια του υγρού, και διαχέεται εντός του σταγονιδίου. Στο τελευταίο στάδιο υφίσταται υπερκορεσμός και πυρήνωση στη διεπιφάνεια υγρού / στερεού τα οποία προσφέρουν την αξονική ανάπτυξη κρυστάλλων (Εικόνα 2.23). [6]

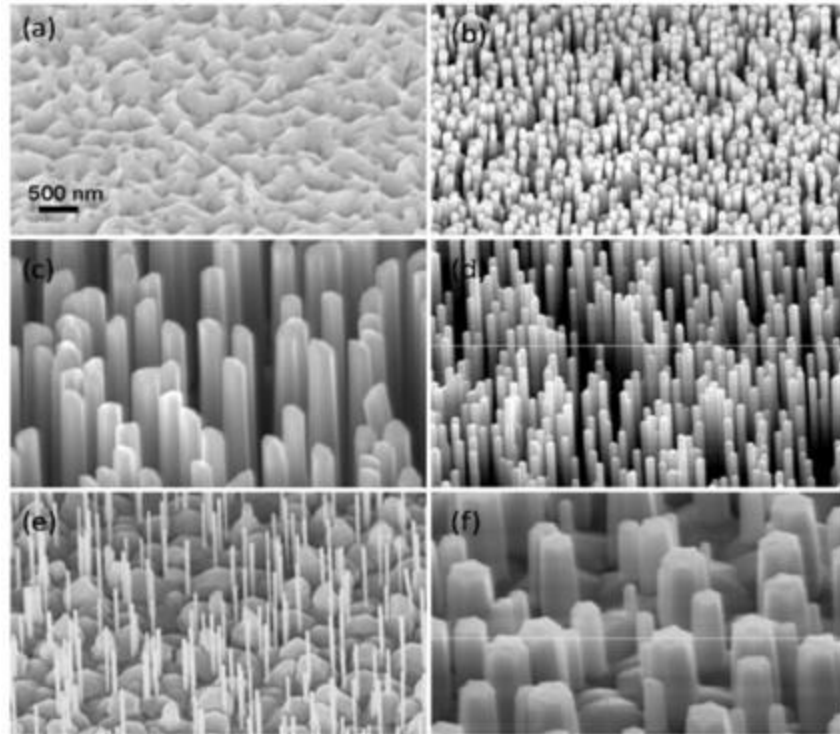


Εικόνα 2.23 Σχηματική απεικόνιση ανάπτυξης Si από την αντίδραση του SiCl_4 και H_2 στην αέρια φάση. Αυτή η αντίδραση καταλύεται από σταγονίδια Au-Si τα οποία εναποτίθεται επί της επιφάνειας του υποστρώματος πριν την ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων.

2.2.4.3 Τεχνική λέιζερ - PLD (pulse laser deposition)

Η PLD είναι μια τεχνική που είναι ιδιαίτερα δημοφιλής για την εναπόθεση λεπτών φιλμ και διακρίνεται για τη δημιουργία αγωγίμων λεπτών φιλμ υψηλής ποιότητας. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση ενός μεγάλου φάσματος υλικών, συμπεριλαμβανομένων των κεραμικών οξειδίων, του φιλμ νιτρίδιου, των μεταλλικών φιλμ και των υπερδομών. Η μορφολογία των νανοσωλήνων ελέγχεται από τέσσερις βασικές παραμέτρους: τη θερμοκρασία υποστρώματος, την πίεση, το λόγο της ροής του αργού και οξυγόνου και τη συχνότητα επανάληψης εκπομπής του λέιζερ. Στην Εικόνα 2.24 παρουσιάζονται οι νανοσωλήνες που

αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο PLD (εικόνες SEM) και την εξάρτηση της μορφολογίας τους από τις δύο αυτές παραμέτρους [72].



Εικόνα 2.24 Φωτογραφίες SEM από nanowires που καλλιεργήθηκαν (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C και η πίεση ανάπτυξης ήταν 5 Torr. (e) 6,0 Torr στους 800 °C, (f) 4.0 Torr στους 800 °C. Όλες οι εικόνες χρησιμοποιούν μία γραμμική κλίμακας των 500 nm. Ένα μίγμα αργού και οξυγόνου με αναλογία ροής 6 χρησιμοποιείται ως αέριο εργασίας και η συχνότητα επανάληψης λέιζερ είναι 5 Hz.

Στους 700 °C λαμβάνεται μια ταινία που έχει τραχιά επιφάνεια (Εικόνα 2.24a). Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 750 °C οδηγεί στο σχηματισμό νανονημάτων με ένα τυπικό μήκος των ~ 800 nm (Εικόνα 2.24b). Μεγαλύτερου μήκους νανοσωλήνες, της τάξεως των ~ 2-3 μm αναπτύσσονται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 °C (Εικόνα 2.24c). Έπειτα η αύξηση στους 850 °C προσφέρει συγχώνευση μερικών νανοσωλήνων μεταξύ τους (Εικόνα 2.24d).

Όταν η θερμοκρασία παραμένει στους 800 °C αποδείχθηκε η εξάρτηση της μορφολογίας των νανοσωλήνων από την πίεση. Η αύξηση της πίεσης σε 6,0 Torr, ανέπτυξε πιο αδύναμους νανοσωλήνες (Εικόνα 2.24e). Όταν η πίεση ήταν στα 4,0 Torr σχηματίστηκαν νανοσωλήνες με τη μεγαλύτερη διάμετρο (Εικόνα 2.24f).

2.2.4.4 Εναπόθεση με ιοντοβολή (sputtering)

Η εναπόθεση με ιοντοβολή αποτελεί μια από τις κυρίαρχες τεχνικές εναπόθεσης. Τις τρεις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα στη βιομηχανία ημιαγωγών και επικάλυψης εργαλείων. Μια πηγή (κάθοδος, που επίσης ονομάζεται και στόχος) βομβαρδίζεται σε υψηλό κενό με ιόντα αερίου (συνήθως Ar^+) που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, παράγοντας εκκένωση αίγλης ή plasma. Άτομα από τον στόχο εκτινάσσονται λόγω μεταφοράς ορμής και καταλήγουν στο υπόστρωμα μέσω του θαλάμου που βρίσκεται σε πολύ χαμηλή πίεση ($<10^{-7}$ mbar) για αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων. Παραλλαγή της μεθόδου γίνεται με χρήση ισχυρών μαγνητικών πεδίων από μόνιμους μαγνήτες με σκοπό τον χωρικό περιορισμό του πλάσματος και την αύξηση της ομοιομορφίας του στρώματος που παράγεται (Magnetron Sputtering). Το χρησιμοποιούμενο μαγνητικό πεδίο εμποδίζει τα ιόντα μεγάλης ταχύτητας να χτυπήσουν το λεπτό στρώμα και να προκαλέσουν πλεγματικές ατέλειες σε αυτό με αποτέλεσμα και την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα του στρώματος, ενώ τα ιόντα κινούνται σε σπειροειδείς τροχιές και αυξάνει έτσι η πιθανότητα πρόσκρουσης στο στόχο.

Στην παραλλαγή RF sputtering της μεθόδου, χρησιμοποιείται πεδίο ραδιοσυχνοτήτων για περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μαγνητικών υλικών. Επίσης ο βομβαρδισμός του στόχου σε περιβάλλον κάποιου αερίου (οξυγόνου, αζώτου, μεθανίου κλπ.) αποτελεί άλλη μια παραλλαγή (Reactive Sputtering). Η εναπόθεση με ιοντοβολή χρησιμοποιείται κατά κόρον στην εναπόθεση νιτριδίων και καρβιδίων, επιτυγχάνει καλό έλεγχο της σύστασης του εναποτιθέμενου στρώματος χωρίς την απαίτηση των υψηλών θερμοκρασιών, αλλά έχει χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης.

2.2.4.5 Συγκαταβύθιση

Διαφορετικά είδη αλκαλίων (NaOH , KOH , αμμώνιο, ουρία) και πηγές ψευδαργύρου (άλατα ψευδαργύρου) χρησιμοποιούνται (Εικόνα 2.21α). Η σύνθεση αρχίζει με την αντίδραση μεταξύ ιόντων ψευδαργύρου και υδροξειδίου όπου σχηματίζονται οι πυρήνες των νανοσωματιδίων, οι οποίοι αφού αναπτυχθούν, καταβυθίζονται στο διάλυμα ως ίζημα,. Το ίζημα που προκύπτει συλλέγεται με διήθηση ή φυγοκέντριση. Η μορφολογία και η συναρμολόγηση των προϊόντων ZnO μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας τις συνθήκες

αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, της θερμοκρασίας, του χρόνου και των πρόσθετων. Πρόκειται για μία απλή και γρήγορη στην εφαρμογή της μέθοδο, λαμβάνει μέρος σε εργαστηριακές συνθήκες όπου εφαρμόζονται χαμηλές θερμοκρασίες και διαρκεί από μερικά λεπτά μέχρι μερικές ώρες. Η υψηλή απόδοση σε παραλαβή τελικού προϊόντος είναι το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής για το σχηματισμό νανοσωματιδίων. Η πολυδιασπορά, η μη ενιαία σύσταση, η έλλειψη κρυσταλλικότητας και ο δύσκολος έλεγχος του σχήματος των τελικών προϊόντων είναι κάποια βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου [73].

2.2.4.6 Μικρογαλακτώματα

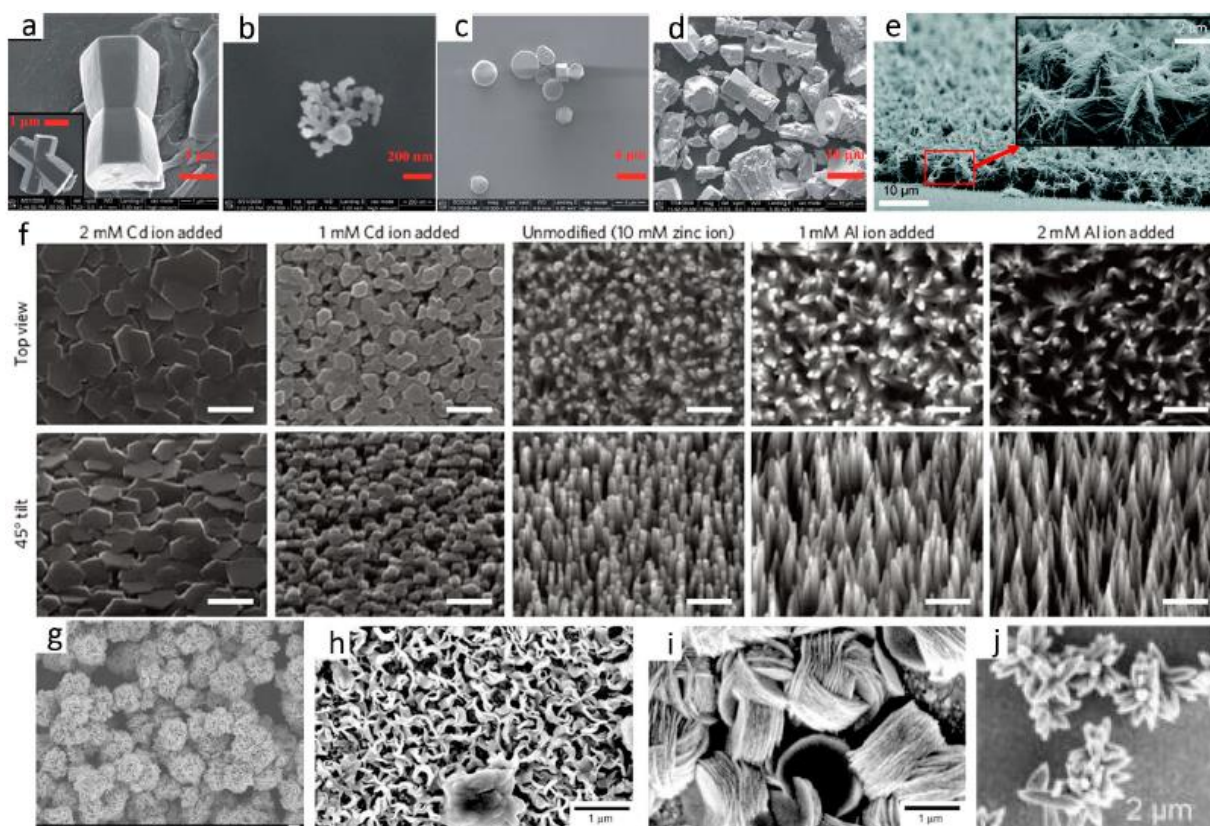
Η σύνθεση νανοϋλικών μέσω σχηματισμού μικρογαλακτώματος λαμβάνει χώρα σε σταθερό μεικτό διάλυμα που περιέχει νερό, έλαιο και επιφανειοδραστικό. Ανάλογα με τις ιδιότητες των μη-αναμίξιμων υγρών, ο σχηματισμός του μικρογαλακτώματος μπορεί να είναι υπό μορφή μικκυλίων ελαίου διασκορπισμένων σε νερό (έλαιο-σε-νερό ή O/W) ή στην αντίστροφη περίπτωση, δηλ. διασκορπισμένο νερό σε έλαιο (νερό σε λάδι, W/O). Οι δύο διαμορφώσεις ονομάζονται συνήθως ως μικρογαλάκτωμα και αντίστροφο μικρογαλάκτωμα, αντιστοίχως [74]. Αυτό το πετυχαίνουν με τη συνεχή κινητικότητα που παρουσιάζουν τα μικκύλια, με αποτέλεσμα να συγκρούονται μεταξύ τους, να ενώνονται και να επαναδιαλύονται σχηματίζοντας στερεό στο εσωτερικό τους το οποίο μπορεί να παραληφθεί με φυγοκέντριση. Αν και πολλά είδη νανοσωματιδίων έχουν συντεθεί με αυτήν τη μέθοδο, τα μικρογαλακτώματα δεν προσφέρουν καλό έλεγχο στο σχήμα και στο μέγεθος, καθώς επίσης μειονέκτημα αποτελεί η μικρή απόδοση που επιτυγχάνεται με αυτή τη μέθοδο. Η *Εικόνα 2.21b* δείχνει μια τυπική μέθοδο για τη σύνθεση της ZnO μέσω της μεθόδου μικρογαλακτώματος. Το τυπικό μέγεθος του μικρογαλακτώματος ή του αντίστροφου μικρογαλακτώματος είναι μικρότερο από 100 nm, ως εκ τούτου, τα μικρογαλακτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως νανοαντιδραστήρες για τη σύνθεση υλικών. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων αυτών μπορεί να ρυθμιστεί καθορίζοντας τις ιδιότητες του μικρογαλακτώματος. Μελετώντας τα διαγράμματα φάσης του συστήματος ελαίου-νερού-επιφανειοδραστικού που περιέχει τολουόλιο, διάλυμα οξικού ψευδαργύρου, βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο και βουτανόλη, οι Lin, Lee, & Ho (2012) έλαβαν το επιθυμητό μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων ZnO (*Εικόνα 2.25*).

2.2.4.7 Υδροθερμική-Διαλυτοθερμική σύνθεση

Διαλυτοθερμική σύνθεση χαρακτηρίζονται οι ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα σε διαλύτη, σε ένα κλειστό σύστημα (autoclave) και εφαρμόζεται θερμοκρασία μεγαλύτερη από 100°C και πίεση πάνω από 1 bar. Όταν ο διαλύτης είναι το νερό η μέθοδος ονομάζεται υδροθερμική. Ο όρος "υδροθερμία" χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το γεωλόγο Roderick Murchison (1792-1871) για να περιγράψει το σχηματισμό διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών από τη δράση του νερού σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν στο φλοιό της γης. Το βασικό πλεονέκτημα της υδροθερμικής μεθόδου αποτελεί ο βασικός βαθμός κρυσταλλικότητας που έχουν τα νανοσωματίδια που παράγονται. Επιπλέον, πρόκειται για μία ιδιαίτερα απλή μέθοδο, μικρού κόστους, με αντιδραστήρια φιλικά προς το περιβάλλον και με ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Όταν ο διαλύτης είναι κάποιος οργανικός διαλύτης και όχι το νερό, η μέθοδος ονομάζεται σολβοθερμική ή διαλυτοθερμική. Και στις δύο μεθόδους τα αντιδρώντα βρίσκονται μέσα σε διαλύτη επιταχύνοντας την αντίδραση μεταξύ τους, καθώς η διαλυτότητά τους αυξάνεται και η μέση απόσταση μεταξύ τους μειώνεται. Επίσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη όπως το ιζώδες, η πυκνότητα, η διηλεκτρική σταθερά και η επιφανειακή τάση, μεταβάλλονται δραστικά, διευκολύνοντας τις αντιδράσεις και επιτυγχάνοντας το σχηματισμό περίπλοκων δομών. Ο σχηματισμός συμπλόκων ως ενδιάμεση φάση της σύνθεσης των νανοσωματιδίων μπορεί να συμβεί από την αντίδραση του διαλύτη με τις πρόδρομες ενώσεις [51]. Η επίδραση ειδικών προσθέτων στη μορφολογία του ZnO μελετήθηκε λεπτομερώς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη θετικά φορτισμένων σύνθετων ιόντων (Cd, Cu, Mg, Ca) και αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων (Al, In, Ga) προάγουν την ανάπτυξη χαμηλής και υψηλής αναλογίας πλευρών των νανοδομών ZnO (Εικόνα 2.25f).

Η σολβοθερμική μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων προσφέρει πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα και περιλαμβάνεται στην κατηγορία των οξειδοαναγωγικών μεθόδων σε διάλυμα υπό συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας και αυτογενής πίεσης. Η μέθοδος αυτή προσφέρει υψηλής καθαρότητας και ομοιογένειας προϊόντα με συμμετρία, ομοιοκατανομή των μεγεθών των σωματιδίων και μικρή συσσώματωση. Η εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών σύνθεσής δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας των νανοσωματιδίων. Απαιτείται απλός εξοπλισμός, μικρός χρόνος αντίδρασης, μειωμένος όγκος διαλυτών και μικρή κατανάλωση ενέργειας. Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα κατατάσσουν τη συγκεκριμένη μέθοδο ως την πιο διαδεδομένη με πολλές εφαρμογές για τη σύνθεση νανοσωματιδίων [76].

Η μέθοδος *sol-gel* περιλαμβάνει το σχηματισμό στερεού υλικού από ένα διάλυμα χρησιμοποιώντας ένα κολλοειδές διάλυμα ή ένα πήκτωμα ως ενδιάμεσο βήμα. Η σύνθεση υλικών οξειδίων μετάλλου συχνά περιλαμβάνει την ελεγχόμενη υδρόλυση και τη συμπύκνωση των προδρόμων αλκοξειδίου ή αλάτων. Η Εικόνα 2.21d απεικονίζει τα κύρια βήματα της προετοιμασίας της σκόνης οξειδίων μετάλλου με τη μέθοδο *sol-gel*: (i) παρασκευή του προδρόμου διαλύματος, (ii) υδρόλυση του μοριακού προδρόμου και του πολυμερισμού μέσω διαδοχικής προσθήκης διμοριακών ιόντων, σχηματίζοντας ενώσεις υδροξυλίου ή υδρογόνου. (iii) συμπύκνωση με αφυδάτωση, (iv) εξάτμιση του διαλύτη και απομάκρυνση οργανικών ενώσεων για σχηματισμό ξηρογέλης και (v) θερμική επεξεργασία της ξηρογέλης για να σχηματίσει δυνάμεις. Ιδιότητες των τελικών προϊόντων όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η επιφάνεια, η κρυσταλλικότητα και ο βαθμός συσσωμάτωσης εξαρτώνται από τις παραμέτρους της αντίδρασης, ιδιαίτερα τις πρόδρομες ουσίες, τους διαλύτες, τα πρόσθετα, την εξάτμιση και τις συνθήκες ξήρανσης [77].



Εικόνα 2.25 Τυπικές 3D απεικονίσεις νανοδομών ZnO που σχηματίστηκαν με μεθόδους ‘υγρής χημείας’: (a-d) μικρογαλακτώματα, (e) υδροθερμική μέθοδος, (f) υδροθερμική μέθοδος με ιόντα, (g) *sol-gel* μέθοδος, (h, i) ηλεκτροχημική εναπόθεση και (j) χημική εναπόθεση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

3.1 Γενικές αρχές κατασκευής διατάξεων πυριτίου

3.1.1 Εισαγωγικά για το πυρίτιο

Κρυσταλλικό Πυρίτιο (Si)

Το πυρίτιο είναι ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο το οποίο υπάρχει στο φλοιό της γης σε άφθονες ποσότητες σε σύγκριση με άλλα στοιχεία. Η περιεκτικότητα του πυριτίου στο στερεό φλοιό της γης είναι 25.7 % w/w. Η ανακάλυψη του πυριτίου έγινε από τον Johns Berzelius το 1823. Έχει χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες όπως μεταλλική λάμψη, σκούρο γκρι χρώμα και μεγάλη σκληρότητα (*Εικόνα 3.1*). Στις ενώσεις που σχηματίζει εντοπίζεται κυρίως ως τετρασθενές και αρκετές φορές ως δισθενές, διατηρώντας την ηλεκτροθετική χημική συμπεριφορά του σταθερή.



Εικόνα 3.1 Πυρίτιο στην αρχική του μορφή.

Το πυρίτιο απαντάται σε μεγάλες ποσότητες στον ήλιο, στα άστρα και σε μετεωρίτες που ονομάζονται αερόλιθοι. Το πυρίτιο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά συναντάται ενωμένο με το οξυγόνο ως οξείδιο του πυριτίου SiO_2 (άμμο, χαλαζιάς) και σε πολλά ορυκτά, μαρμαρυγίες (μίκας), αμίαντος κ.α.

Το πυρίτιο διαθέτει τρία σταθερά ισότοπα: το ^{28}Si , το ^{29}Si και το ^{30}Si με αναλογίες 92,23, 4,67 και 3,10% αντίστοιχα. Το ^{29}Si έχει πυρηνικό spin $I = \frac{1}{2}$, όπως το πρωτόνιο και χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία NMR. Εκτός από αυτά τα φυσικά σταθερά ισότοπα, είναι γνωστά και πολλά άλλα ραδιοϊσότοπα.

Το πυρίτιο ως χημικό στοιχείο εμφανίζει τις φυσικές ιδιότητες των μετάλλων, όπως το γερμάνιο αλλά και άλλων στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα που ανήκει. Ο ατομικός

αριθμός του είναι 14, το σημείο τήξης του είναι 1410 °C και το σημείο βρασμού του είναι 3265 °C. Στην καθαρότερη μορφή του, το πυρίτιο είναι ημιαγώγιμο υλικό, αλλά η αγωγιμότητά του μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη μικρής ποσότητας προσμίξεων. Η ηλεκτροθετικότητα του πυριτίου είναι σχεδόν ίση με του κασσιτέρου, αλλά πολύ μεγαλύτερη από του γερμανίου ή του μολύβδου. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι, το πυρίτιο διαθέτει τα 3d τροχιακά κενά, τα οποία είναι ενεργειακά κατάλληλα για το σχηματισμό δεσμών.

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ευρέως ως υπόστρωμα σε μορφή δισκιδίου. Τα δισκίδια αυτά χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα για την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οι διαστάσεις τους ποικίλουν ως προς τη διάμετρο και το πάχος ανάλογα με την εφαρμογή που προορίζονται (Εικόνα 3.2).

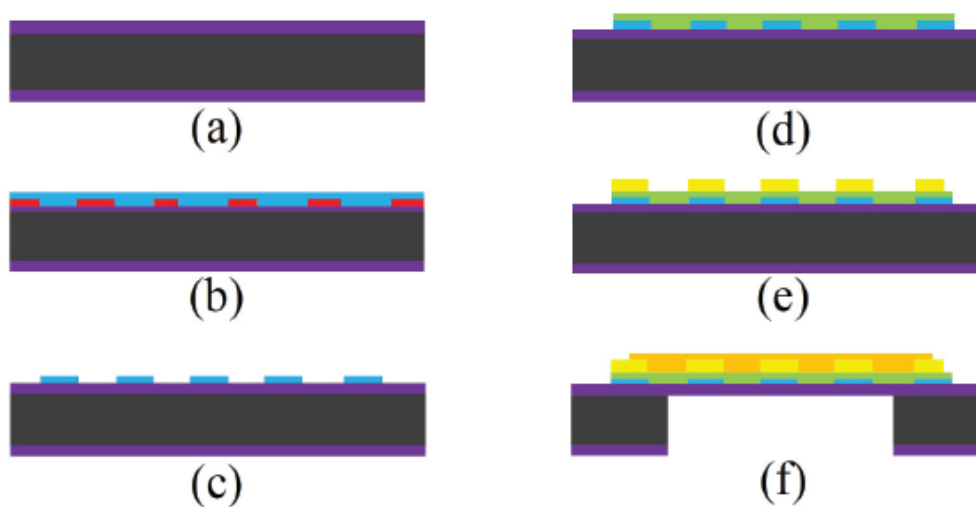


Εικόνα 3.2 Δισκία πυριτίου

Η τεχνολογία μικρο-ηλεκτρονικής/μικρο-μηχανικής κατεργασίας του πυριτίου είναι η κοινώς χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων. Τα γενικά στάδια κατασκευής περιλαμβάνουν την παρασκευή του υποστρώματος πυριτίου με χρήση μονωτικού στρώματος, θέρμανσης και εναπόθεσης του στρώματος/επιφάνειας ανίχνευσης μαζί με τα ηλεκτρόδια [78].

Η Εικόνα 3.3 παρουσιάζει μία σχηματική όψη των σταδίων της διαδικασίας κατασκευής αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων. Το SiO_2 συνήθως χρησιμοποιείται ως μονωτικό στρώμα/επιφάνεια που αναπτύσσεται με θερμική οξείδωση σε πάχος ζεύγους μικρομέτρων. Το υπόστρωμα στη συνέχεια χαράσσεται και αραιώνεται με χημική χάραξη ή χάραξη πλάσματος. Οι αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων απαιτούν τη χρήση μικρο-θερμαντήρων για την εκκίνηση των αντιδράσεων στο στρώμα ανίχνευσης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε υψηλά επίπεδα θερμοκρασιών. Για το λόγο αυτό, συχνά κατασκευάζεται ένας μικρο-θερμαντήρας στο κάτω μέρος της συσκευής για την ανύψωση της θερμοκρασίας στην περιοχή ανίχνευσης. Για να αποφευχθεί η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ του μικρο-

θερμαντήρα και των μικρο-ηλεκτροδίων / επιφάνεια ανίχνευσης οξειδίου μετάλλου, ο μικρο-θερμαντήρας επικαλύπτεται με μονωτικό στρώμα χρησιμοποιώντας εξάτμιση με την τεχνική της δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση ηλεκτροδίων στους αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων γίνεται με την ίδια μέθοδο όπως και με τον μικρο-θερμαντήρα και με τη χρήση της τεχνικής lift-off και sputtering. Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως κατασκευασμένα από στρώμα Cr/Au πάχους 10/60 nm. Η επιφάνεια ανίχνευσης αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων εναποτίθεται πάνω στα κατασκευασμένα ηλεκτρόδια, η μέθοδος των οποίων μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υλικό ανίχνευσης.



Εικόνα 3.3 Σχηματική άποψη μιας διαδικασίας κατασκευής αισθητήρα αερίου MOS α) θερμική οξείδωση δισκίου πυριτίου, β) φωτολιθογραφία ακολουθούμενη από εναπόθεση μικρο-θερμαντήρα, γ) διαδικασία lift-off, δ) εναπόθεση λεπτού στρώματος SiO_2 , ε) φωτολιθογραφία και μεταφορά μοτίβου/σχεδίου μικρο-ηλεκτροδίων, ακολουθούμενα από διαδικασία lift-off, (στ) χάραξη και απόθεση του αισθητήριου υλικού στα ηλεκτρόδια.

Οι συνήθεις αισθητήρες αερίων οξειδίων μετάλλων που βασίζονται σε SnO_2 χρησιμοποιούν sputtering για την εναπόθεση υλικού ανίχνευσης πάχους 50 nm. Στο τελευταίο βήμα, το πίσω μέρος του υποστρώματος και το οξείδιο του πυριτίου χαράσσονται με τη χάραξη ενεργών ιόντων (RIE) για την παροχή καλύτερης θερμοκρασίας απομόνωσης και τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας [79].

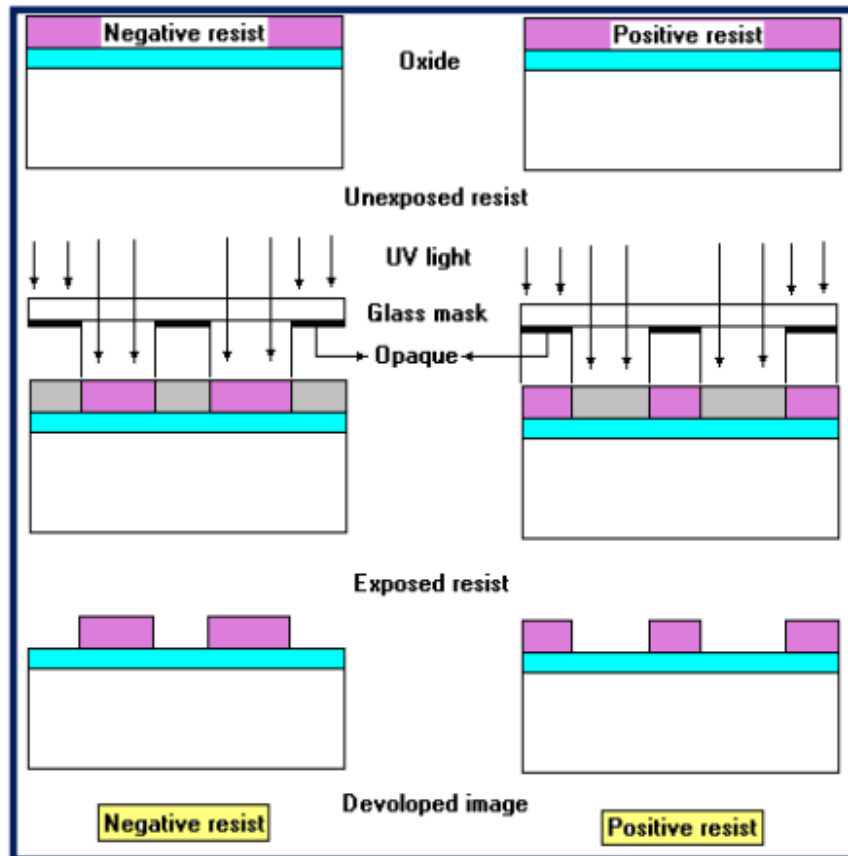
Νόθευση πυριτίου

Η νόθευση χρησιμοποιείται για να τροποποιήσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών όπως το αρσενικό, το πυρίτιο ή το γάλλιο. Είναι επομένως το βασικό βήμα της διαδικασίας για την κατασκευή συσκευών ημιαγωγών όπως είναι οι διόδοι και τα τρανζίστορ. Στην περίπτωση του πυριτίου, η νόθευση με φωσφόρο ή αρσενικό αποδίδει πυρίτιο τύπου n, ενώ το πυρίτιο τύπου p συνήθως είναι αποτέλεσμα της νόθευσης με βόριο. Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση προσμείξεων του πυριτίου τύπου n από 10^{14} σε 10^{20} cm^{-3} , η αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να είναι από περίπου $40 \text{ } \Omega\text{cm}$ σε $7 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$. Η νόθευση χρησιμοποιείται επίσης για την δημιουργία, π.χ., πιεζοηλεκτρικών αντιστάσεων πυριτίου για την ανίχνευση ταλαντώσεων σε χημικούς αισθητήρες συντονισμού [80].

Τα άτομα που νοθεύουν τα ημιαγωγικά υλικά εισάγονται είτε με εμφύτευση ιόντων είτε με διάχυση από μια αέρια, υγρή ή στερεή πηγή. Η εμφύτευση ιόντων έχει γίνει η βασική διαδικασία για την εισαγωγή καθορισμένων ποσοτήτων προσμείξεων στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής. Το υλικό υπόστρωμα όπως ένα δισκίο πυριτίου, βομβαρδίζεται με επιταχυνόμενα ιονισμένα υλικά προσμίξεως από έναν εμφυτευτή ιόντων. Το αποτέλεσμα είναι μια περίπου Gaussian κατανομή των προσθετικών ατόμων στο δισκίο υποστρώματος με τη μέση διείδυση να ελέγχεται από την τάση επιτάχυνσης. Στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια διαδικασία διάχυσης υψηλής θερμοκρασίας ώστε να προωθήσει περισσότερο προσθετικά άτομα μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό προφίλ νόθευσης [81].

3.1.1 Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι η μεταφορά μιας εικόνας από τη μάσκα σε ένα δισκίο με τη χρήση ενός φωτοευαίσθητου υλικού που ονομάζεται συχνά αντιστάτης φωτογραφίας καλύπτοντας την επιφάνεια ενός ημιαγωγού [82], [83]. Αυτά τα μοτίβα ορίζουν τις διάφορες περιοχές ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος όπως την εμφυτευμένη περιοχή, το παράθυρο επαφής και τις περιοχές συγκόλλησης. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τύποι φωτογραφικών αντιστάσεων στη διαδικασία της λιθογραφίας. Η *Εικόνα 3.4* δείχνει το διάγραμμα του τρόπου με τον οποίο δημιουργείται το μοτίβο φωτοαντιστάσεως στο δισκίο πυριτίου Si.



Εικόνα 3.4 Σχηματική άποψη του μηχανισμού αρνητικής και θετικής αντίστασης των φωτογραφιών.

Θετική αντίσταση φωτογραφίας – Θετική λιθογραφία

Η θετική αντίσταση φωτογραφίας περιλαμβάνει τρεις ενώσεις: μια φωτοευαίσθητη ένωση, μια βάση ρητίνης, και έναν οργανικό διαλύτη. Πριν την έκθεση, η φωτοευαίσθητη ένωση είναι αδιάλυτη στο διάλυμα. Μετά την έκθεση, η φωτοευαίσθητη ένωση απορροφά την ακτινοβολία στις εκτεθειμένες περιοχές μοτίβου, αλλάζει τη χημική της δομή και γίνεται διαλυτή στο διάλυμα. Μετά την ανάπτυξη, οι εκτεθειμένες περιοχές αφαιρούνται.

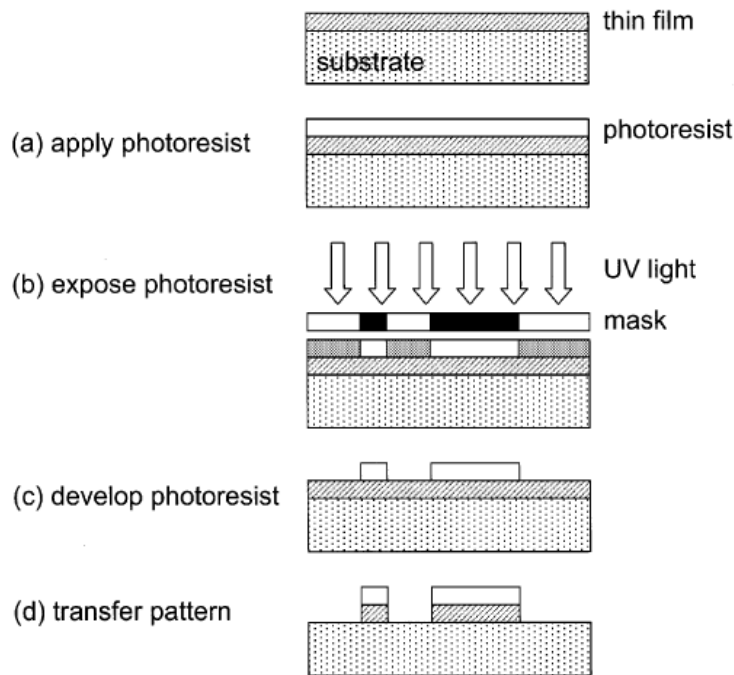
Αρνητική αντίσταση φωτογραφίας- Αρνητική λιθογραφία

Οι αρνητικές αντιστάσεις φωτογραφιών είναι πολυμερή σε συνδυασμό με μια φωτοευαίσθητη ένωση. Μετά την έκθεση, η φωτοευαίσθητη ένωση απορροφά την οπτική ενέργεια και την μετατρέπει σε χημική ενέργεια για να ξεκινήσει μια αντίδραση σύνδεσης

πολυμερούς. Αυτό το πολυμερές καθίσταται αδιάλυτο στο διάλυμα. Μετά την ανάπτυξη, οι μη εκτεθειμένες περιοχές αφαιρούνται.

Λιθογραφία για συσκευή αισθητήρα αερίου

Η φωτολιθογραφία είναι η τυπική διαδικασία για τη μεταφορά ενός σχεδίου, το οποίο έχει σχεδιαστεί με ένα πρόγραμμα σχεδιασμού με τη βοήθεια υπολογιστή (CAD), σε ένα συγκεκριμένο υλικό. Η ακολουθία διεργασίας απεικονίζεται στην *Εικόνα 3.5*. Μία μάσκα με το επιθυμητό σχέδιο δημιουργείται. Η μάσκα είναι μια γυάλινη πλάκα με αδιαφανές σχήμα (συνήθως χρώμιο) στην επιφάνεια. Δέσμη ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για να γράψει το μοτίβο της μάσκας από τα δεδομένα CAD. Στη λιθογραφία, ένας φωτοευαίσθητος αντιστάτης (photostructurable polymer) επικαλύπτεται με περιδίνηση επάνω στο υλικό που πρόκειται να σχεδιαστεί. Στη συνέχεια, εκτίθεται ο αντιστάτης σε υπεριώδη ακτινοβολία διαμέσου της μάσκας. Αυτό το βήμα γίνεται σε μάσκα ευθυγραμμιστή, στην οποία η μάσκα και το δισκίο ευθυγραμμίζονται πριν εκτελεστεί το επόμενο βήμα έκθεσης. Ανάλογα με τη μάσκα ευθυγραμμιστή, η μάσκα και το υπόστρωμα φέρονται είτε σε επαφή ή σε εγγύτητα (εκτύπωση επαφής και εγγύτητας), ή προβάλλεται η εικόνα της μάσκας (εκτύπωση προβολής) πάνω στο επικαλυμμένο με αντιστάτη υπόστρωμα. Ανάλογα με το αν χρησιμοποιήθηκε θετικός ή αρνητικός φωτοευαίσθητος αντιστάτης, οι εκτεθειμένες ή μη εκτεθειμένες περιοχές του φωτοευαίσθητου αντιστάτη αφαιρούνται κατά τη διαδικασία ανάπτυξης αντοχής. Ο υπόλοιπος φωτοευαίσθητος αντιστάτης λειτουργεί ως προστατευτική μάσκα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χάραξης, η οποία μεταφέρει το μοτίβο πάνω στο υποκείμενο υλικό. Εναλλακτικά, ο διαμορφωμένος φωτοευαίσθητος αντιστάτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μάσκα για μία επόμενη εμφύτευση ιόντος. Μετά το βήμα εγχάραξης ή εμφύτευσης ιόντων, ο εναπομείνας αντιστάτης αφαιρείται και το επόμενο επίπεδο μπορεί να κατατεθεί και να σχεδιαστεί [81].

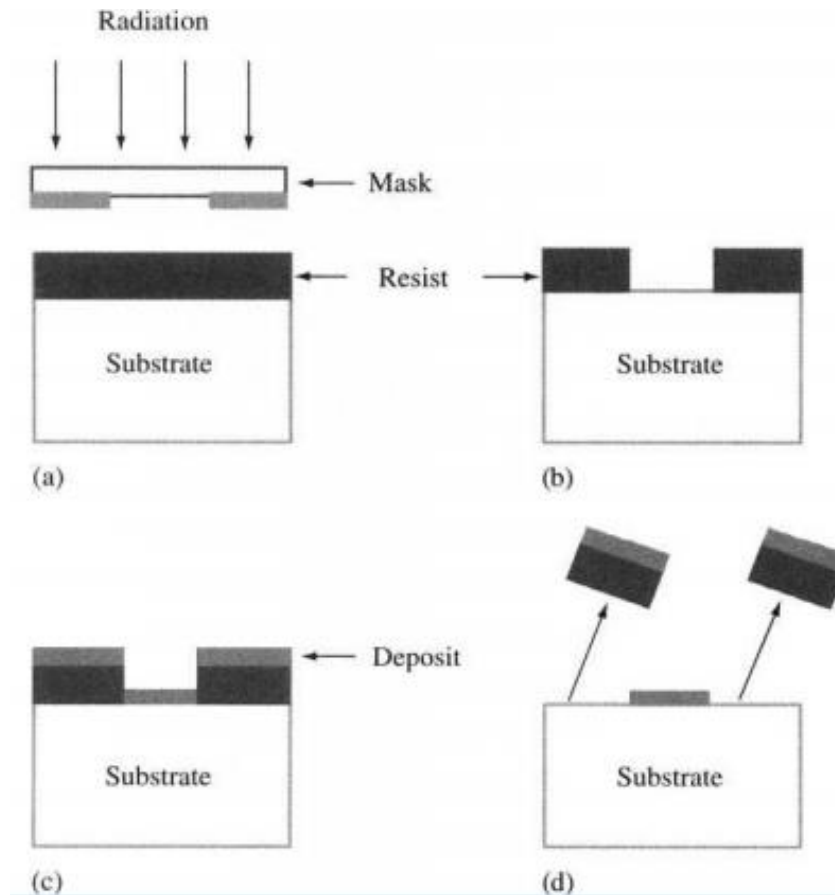


Εικόνα 3.5 Σχέδιο μιας ακολουθίας της διεργασίας της λιθογραφίας για το σχηματισμό στρώματος/υλικού λεπτού υμενίου

Η τεχνική **liftoff** είναι ένας τρόπος να δομηθεί ένα υλικό λεπτού υμενίου, το οποίο θα ήταν δύσκολο να χαραχθεί (Εικόνα 3.6). Με αυτή την τεχνική, το υλικό λεπτού υμενίου αποτίθεται πάνω από το σχέδιο του φωτοευαίσθητου αντιστάτη. Για να αποφευχθεί μια συνεχής ταινία, το πάχος της μεμβράνης που εναποτίθεται πρέπει να είναι μικρότερο από το αυτό του αντιστάτη. Αφαιρώντας το κάτω μέρος του αντιστάτη, το υλικό λεπτού υμενίου στην κορυφή επίσης αφαιρείται με "ανύψωση του" αφήνοντας ένα δομημένο λεπτό φιλμ στο υπόστρωμα.

Πρόσφατα, η εκτύπωση μικροσυστοιχιών ή μαλακή λιθογραφία [84] έχει εισαχθεί ως μια πρόσθετη μέθοδος για τη μεταφορά ενός προτύπου (Εικόνα 3.7). Μια μαλακή πολυμερική σφραγίδα χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή ενός επιθυμητού σχεδίου απευθείας πάνω σε ένα υπόστρωμα. Η πολυμερής σφραγίδα συχνά κατασκευάζεται από πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο) (PDMS) και σχηματίζεται με μία διαδικασία χύτευσης. Μετά την "προθήκη μελανιού" στη σφραγίδα με το προς εκτύπωση υλικό, η σφραγίδα έρχεται σε επαφή με το υλικό υποστρώματος, και το πρότυπο της σφραγίδας αναπαράγεται. Οι επιφανειακές ιδιότητες του υποστρώματος μπορούν έτσι να τροποποιηθούν, π.χ. να

προάγουν ή να αποτρέπουν την προσκόλληση μορίων. Μαλακή λιθογραφία έχει αναπτυχθεί ειδικά για βιολογικές εφαρμογές όπως η διαμόρφωση κυττάρων ή πρωτεϊνών [84].

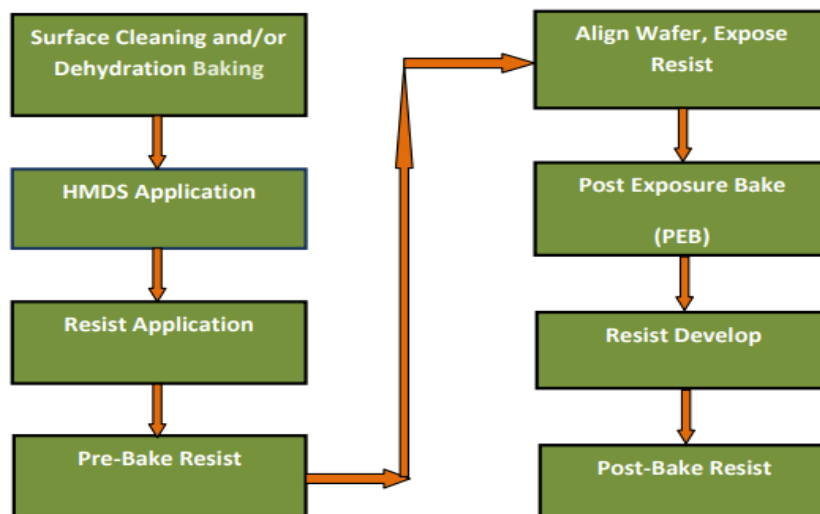


Εικόνα 3.6 Βασικά στάδια της τεχνικής lift-off

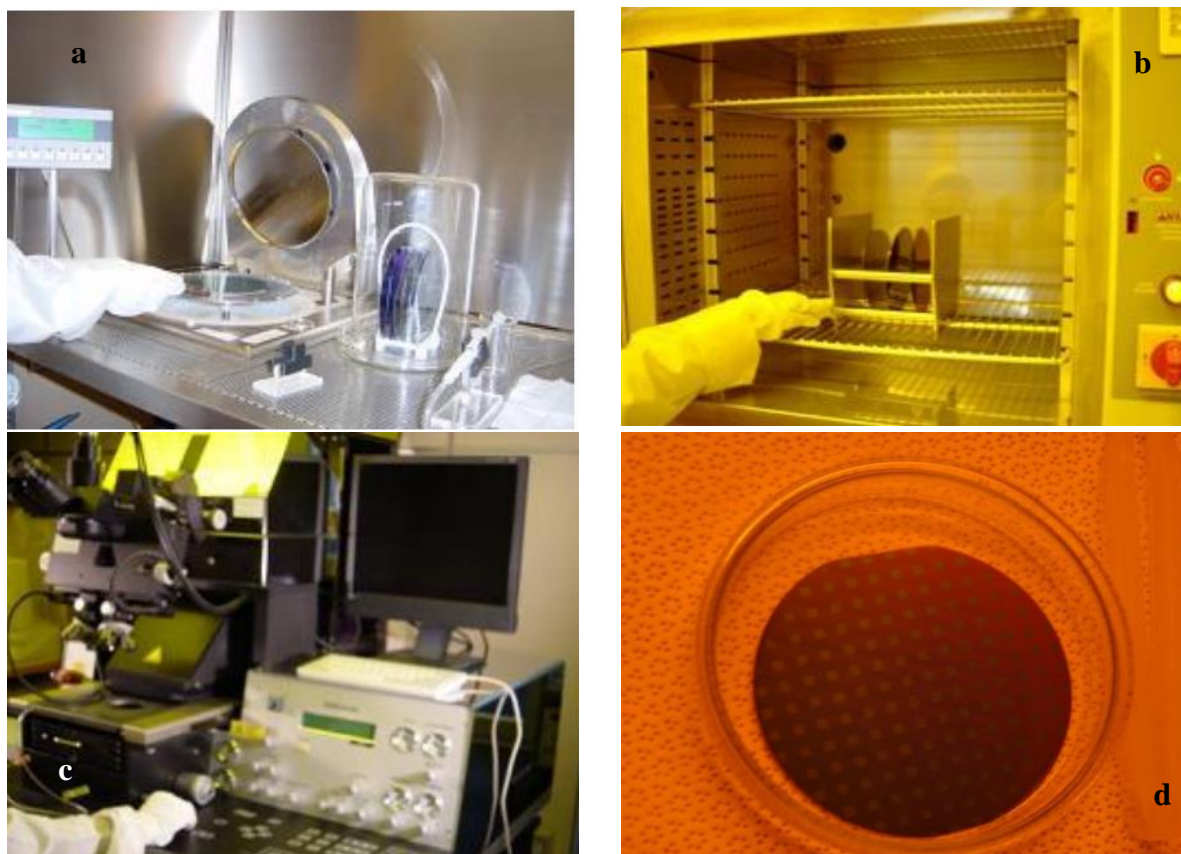


Εικόνα 3.7 Δισκίο Si μετά από διαδικασία lift-off για επιφάνεια ανίχνευσης ZnO

Η Εικόνα 3.8 δείχνει το διάγραμμα ροής της διαδικασίας της λιθογραφίας που υιοθετήθηκε σε ένα παράδειγμα κατασκευής ενός αισθητήρα αερίου. Αρχικά το Hexa-Methyl-Di-Silane (HMDS) επικαλύπτεται επί του δισκίου Si/SiO₂ χρησιμοποιώντας σύστημα επίστρωσης (spin coater) στις 4500 rpm για να ενισχυθεί η πρόσφυση του υλικού φωτοανθεκτικότητας με το SiO₂ στα δισκία (Εικόνα 3.9a) [85]. Περαιτέρω, το υλικό φωτοανθεκτικότητας (SU1813) πάχους 1,5 μm επικαλύπτεται εις διπλούν επί του δισκίου Si/SiO₂ χρησιμοποιώντας ένα σύστημα επίστρωσης (spin coater). Το επεξεργασμένο δισκίο θερμαίνεται στους 90 °C για 30 min σε φούρνο (Εικόνα 3.9b). Μετά το ψήσιμο, το δισκίο χρησιμοποιείται στον ευθυγραμμιστή της μάσκας (Εικόνα 3.9c) όπου εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 s. Το εκτεθειμένο δισκίο σε UV ακτινοβολία επεξεργάζεται στη συνέχεια με ένα αλκαλικό διάλυμα για να διαλύσει τη μαλακή περιοχή του αντιστάτη. Πάλι ακολουθείται η διαδικασία ψησίματος για την ολοκλήρωση του σχεδίου/μοτίβου στο δισκίο πυριτίου Si. Η Εικόνα 3.9d δείχνει το επεξεργασμένο δισκίο Si.



Εικόνα 3.8 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας της λιθογραφίας



Εικόνα 3.9 (α) δισκίο Si σε σύστημα επίστρωσης (spin coater), (β) δισκίο Si σε φούρνο για ψήσιμο, (γ) ευθυγράμμιση μάσκας για μεταφορά μοτίβων και (δ) επεξεργασμένο δίσκο

3.1.2 Εναπόθεση μετάλλων

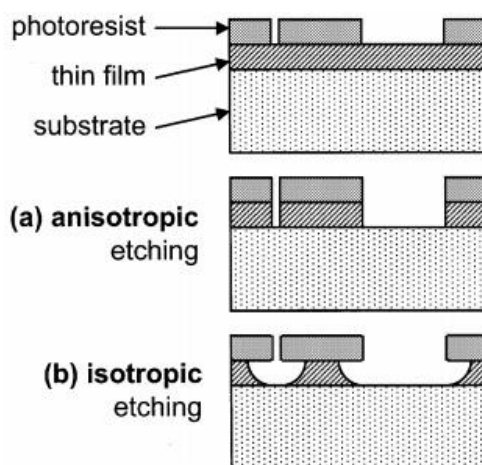
Μέθοδος χάραξης

Οι δύο διαφορετικές κατηγορίες διεργασιών χάραξης περιλαμβάνουν την υγρή χάραξη χρησιμοποιώντας υγρές χημικές ουσίες και την ξηρή χάραξη χρησιμοποιώντας χημεία αέριας-φάσης. Και οι δύο μέθοδοι μπορούν να είναι είτε ισότροπες, δηλαδή να παρέχουν την ίδια ταχύτητα χάραξης προς όλες τις κατευθύνσεις, ή ανισότροπες, δηλαδή να παρέχουν διαφορετικούς ρυθμούς χάραξης σε διαφορετικές κατευθύνσεις (Εικόνα 3.10). Τα σημαντικά κριτήρια επιλογής μιας συγκεκριμένης διαδικασίας χάραξης περιλαμβάνουν το ρυθμό χάραξης του υλικού, την εκλεκτικότητα στο υλικό προς χάραξη έναντι άλλων υλικών και την ισοτροπία / ανισοτροπία της διαδικασίας χάραξης. Μια επισκόπηση σχετικά με τις διαφορές

χημικές διεργασίες χάραξης που χρησιμοποιήθηκαν στη νανοτεχνολογία μπορεί να βρεθεί στο άρθρο των [86].

Η υγρή χάραξη είναι συνήθως ισοτροπική με τη σημαντική εξαίρεση της ανισότροπης υγρής χάραξης του πυριτίου, π.χ. σε αλκαλικά διαλύματα όπως το υδροξείδιο του καλίου. Επιπλέον, η υγρή χάραξη τυπικά παρέχει καλύτερη επιλεκτικότητα χάραξης για το υλικό που πρόκειται να χαραχθεί σε σύγκριση με τα άλλα υλικά. Ένα παράδειγμα περιλαμβάνει η υγρή χάραξη του διοξειδίου του πυριτίου με βάση το υδροφθορικό οξύ. Το SiO₂ χαράσσεται ισότροπα σε αραιωμένο υδροφθορικό οξύ (HF:H₂O) ή ρυθμιστικό οξείδιο χάραξης (BOE) (HF: NH₄F). Τυπικοί ρυθμοί χάραξης για υψηλής ποιότητας μεμβρανών διοξειδίου του πυριτίου είναι 0,1 m/min σε BOE.

Η ξηρή χάραξη, είναι συχνά ανισότροπη, με αποτέλεσμα μια καλύτερη μεταφορά προτύπου/σχεδίου, καθώς αποφεύγεται η υποκάλυψη της μάσκας. Επομένως, οι ανισότροπες διαδικασίες ξηρής χάραξης, όπως η ιοντική χάραξη (RIE) των υλικών λεπτής μεμβράνης έχουν συχνή εφαρμογή στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής. Σε μια RIE, δημιουργούνται ενεργά ιόντα σε ένα πλάσμα και επιταχύνονται προς την επιφάνεια που πρόκειται να χαραχθεί, παρέχοντας έτσι χαρακτηριστικά κατεύθυνσης χάραξης. Υψηλότερες ενέργειες ιόντων τυπικά καταλήγουν σε περισσότερα χαρακτηριστικά ανισότροπης χάραξης, αλλά επίσης οδηγούν σε μειωμένη εκλεκτικότητα χάραξης. Στην ξηρή χάραξη χρησιμοποιούνται κυρίως το φθόριο ή το χλώριο [81].



Εικόνα 3.10 Σχηματική απεικόνιση ισότροπης και ανισότροπης χάραξης λεπτής μεμβράνης

3.2 Πειραματική διαδικασία - κατασκευή αισθητήρων πυριτίου

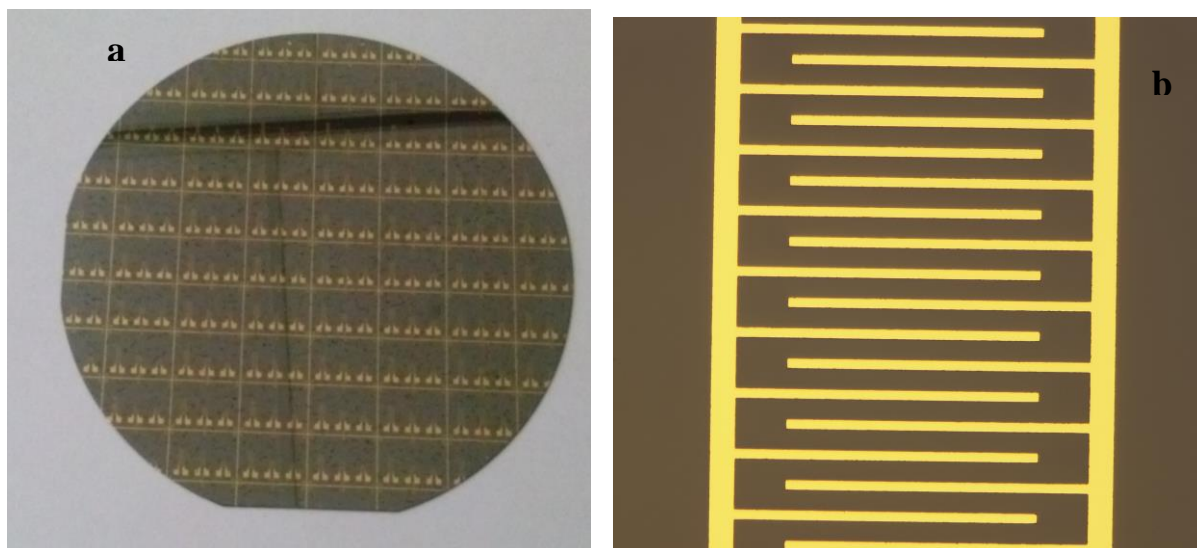
3.2.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων

Η διαδικασία παρασκευής των ηλεκτροδίων ακολουθεί τις καθιερωμένες διαδικασίες MOS πυριτίου και έχει ως εξής:

Από τον καθαρό χώρο του INN παραλαμβάνονται τα δισκία πυριτίου, τα οποία έχουν διάμετρο 4 ίντσες (100mm), νόθευση p περιεκτικότητας $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ και κρυσταλλογραφική διεύθυνση $\langle 100 \rangle$. Τα δισκία καθαρίζονται διαδοχικά με χρήση ακετόνης και προπανόλης, και ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε ροή αζώτου. Στη συνέχεια, εναποτίθεται το φωτοευαίσθητο πολυμερές (ρητίνη), και τα δισκία περιστρέφονται στις 3000 rpm. Με τη χρήση αρνητικής λιθογραφίας παράγεται το αρνητικό της μάσκας στο δισκίο. Ακολούθως γίνεται η εναπόθεση του μετάλλου των ηλεκτροδίων, η οποία γίνεται με τη μέθοδο θρυμματισμού (sputtering) και αποτέλεσμα της οποίας είναι η παραγωγή ενός στρώματος χρυσού (Au) πάχους 100nm σε όλη την επιφάνεια των δισκίων.

Έπειτα, ακολουθεί η αφαίρεση του χρυσού από τις περιοχές εκτός των ηλεκτροδίων, δηλαδή στις περιοχές όπου υπάρχει η φωτο-σταθεροποιημένη ρητίνη. Η διαδικασία αυτή γίνεται ως εξής: Τα δισκία τοποθετούνται σε λουτρό προπανόλης, το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται εντός δοχείου υπερήχων, με δυνατότητα θέρμανσης. Στη συσκευή προστίθεται νερό μέχρι το ύψος του να υπερκαλύπτει το ύψος των δισκίων, για ελαχιστοποίηση των απωλειών ενέργειας των υπερήχων. Τα δισκία αφαιρούνται από το λουτρό και καθαρίζονται με διαλύματα ακετόνης και προπανόλης, ενώ τελικό βήμα είναι η λήψη οπτικών φωτογραφιών στο μικροσκόπιο του καθαρού χώρου, για έλεγχο καθαρότητας και σωστής εμφάνισης των διατάξεων.

Η τελική μορφή του δισκίου φαίνεται στην *Εικόνα 3.11α*, ενώ η μορφή των ηλεκτροδίων φαίνεται στην *Εικόνα 3.11β*. Τα ηλεκτρόδια είναι σε διαπλεγμένη διάταξη (interdigitated electrodes, IDEs) για μεγιστοποίηση της ενεργής επιφάνειας.



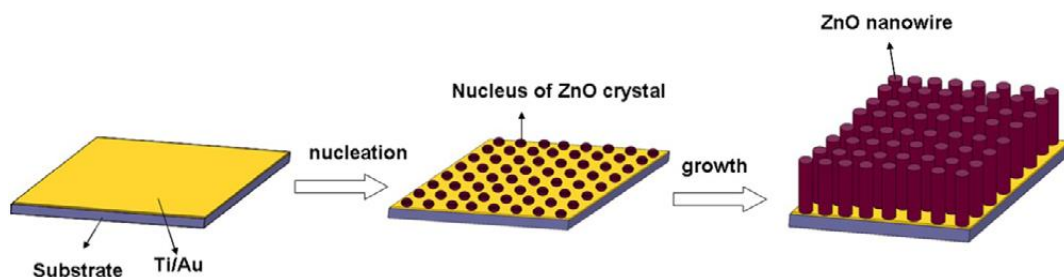
Εικόνα 3.11 (α) Η τελική μορφή του δισκίου με τα ηλεκτρόδια (β) Λεπτομέρεια των ηλεκτροδίων

Τέλος, με κριτήριο τα καλά κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, επιλέχθηκε από το δισκίο ένας αριθμός διατάξεων, κόπηκαν, και ακολούθως έγινε η εναπόθεση του ZnO σε αυτά.

3.2.2 Δημιουργία νανοδομών ZnO

Η ανάπτυξη των νανοδομών του ZnO επιλέχθηκε να γίνει μέσω της υδροθερμικής μεθόδου/sol-gel, διότι συγκριτικά με άλλες μεθοδολογίες παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα: υψηλή απόδοση, χρήση ήπιων συνθηκών κατά την εφαρμογή της (87-89 °C στην περίπτωση μας), η χρήση απλού εξοπλισμού, το χαμηλό κόστος και η καλή επαναληψιμότητα.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος διακρίνεται σε δύο μέρη: στο πρώτο δημιουργείται ένα λεπτό (~20nm) υπόστρωμα ZnO (seeding layer) το οποίο παρέχει σημεία πυρήνωσης, πάνω στα οποία μπορούν να αναπτυχθούν, στο δεύτερο μέρος, τα νανοραβδία (Εικόνα 3.12). Η αναλυτική πειραματική διαδικασία των 2 σταδίων ακολουθεί παρακάτω:



Εικόνα 3.12 Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης ZnO νανοκρυστάλλων με την υδροθερμική πάνω σε υποστρώμα Au

3.2.2.1 Μέρος 1: σχηματισμός υμενίου ZnO (seeding layer) με τη μέθοδο E-gel (Ethanol gel)

Οι νανοκρύσταλλοι ZnO δημιουργούνται με θερμική αποσύνθεση ενός προδρόμου οξικού ψευδαργύρου. Ο μηχανισμός της δημιουργίας του υμενίου ακολουθεί την εξής λογική: το διάλυμα με τον ένυδρο οξικό ψευδάργυρο επιστρώνεται πάνω στο υπόστρωμα με φυγοκέντριση. Στη συνέχεια, ο ένυδρος οξικός ψευδάργυρος υδρολύεται από το νερό της ατμόσφαιρας που διεισδύει στο διάλυμα σχηματίζοντας $\text{Zn}(\text{OH})_2$, το οποίο αμέσως αποσυντίθεται σχηματίζοντας ZnO. Παράλληλα, διάφορα υδροξείδια του ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{OH})_x$) μπορούν να σχηματιστούν με αντίδραση του ένυδρου οξικού ψευδαργύρου και της αλκοόλης. Έπειτα, από τα υδροξείδια του ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{OH})_x$) με θέρμανση, μέσω μιας αντίδρασης αφυδάτωσης σχηματίζεται ZnO. Από εκεί καταλαβαίνουμε πως η θερμοκρασία έχει καταλυτικό ρόλο στις αντιδράσεις, επειδή όχι μόνο βοηθάει στο σχηματισμό ZnO από $\text{Zn}(\text{OH})_x$ αλλά ταυτόχρονα αυξάνει την υδρόλυση τυχόν αδιάλυτου ένυδρου οξικού ψευδαργύρου δίνοντας έτσι περεταίρω ελεύθερα Zn^{2+} και συνεπώς ZnO.

Συγκεκριμένα, το διάλυμα αποτελείται από αιθανόλη¹ και Zinc Acetate Dihydrate². Ως βάση των υπολογισμών χρησιμοποιούμε τον τύπο: $\text{mass}(\text{gr}) = \frac{C(\text{mM})}{1000} * \frac{V(\text{ml})}{1000} * \text{MM}_{\text{ZAD}}(\text{amu})$, όπου: C η επιθυμητή συγκέντρωση του τελικού διαλύματος, V ο επιθυμητός όγκος της αιθανόλης/διαλύματος και MM_{ZAD} η κατά προσέγγιση μοριακή μάζα του Zinc Acetate Dihydrate.³

¹ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Carlo Erba Reagents/4146072/99.5%)

² $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ή $\text{Zn}(\text{oAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Merck/1.08802.0250/≥99.5%)

³ με γνωστές τις ατομικές μάζες των Zn, O, C, H, N, μπορούμε να βρούμε την απαιτούμενη μάζα του ZAD. Επομένως επιλέγοντας $V=80\text{ml}$, $C=40\text{mM}$ και εφόσον $\text{MM}_{\text{ZAD}} = 219.49\text{amu}$ έχουμε: $M_{\text{ZAD}} = 0.7024\text{gr}$.

Στη συνέχεια, σε γυάλινο δοχείο τοποθετείται η ποσότητα της αιθανόλης και εν συνεχεία προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα Zinc Acetate Dihydrate, ώστε να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση. Αφού εισαχθεί μαγνητικός αναδευτήρας, το δοχείο τοποθετείται στη θερμαντική πλάκα και το διάλυμα αναδεύεται υπό σταθερή θερμοκρασία στους 60 °C για 60min. Τέλος, το διάλυμα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου πριν τη χρήση.

Πριν από την επίστρωση, και για μη σχηματιστούν νανοδομές στους ακροδέκτες των ηλεκτροδίων και υποβαθμιστεί η ηλεκτρική επαφή τους με τα καλώδια της μετρητικής διάταξης, το κάτω μέρος των τριών διατάξεων καλύπτεται κατά μήκος με kapton tape. Στη συνέχεια γίνεται ρύθμιση του spinner σε 1000rpm για 30sec και το υπόστρωμα (διάταξη ηλεκτροδίων) τοποθετείται στο spinner. Με πιπέτα συλλέγεται ποσότητα από το E-gel και απλώνεται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης επικάλυψη. Ακολουθεί περιστροφή στο spinner στις επιλεγμένες ρυθμίσεις. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται στην θερμαντική πλάκα και θερμαίνεται στους 150 °C για 10min σε περιβάλλον αέρα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται n φορές. Επιλέγουμε n=10.

Για να αποφευχθεί η ανάπτυξη νανοδομών σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, περιορίζουμε την περιοχή εφαρμογής, με τη βοήθεια μιας επιπλέον διαδικασίας θετικής λιθογραφίας, η οποία δημιουργεί μια μάσκα ακριβώς πάνω από τα ηλεκτρόδια (Εικόνα 3.13α).



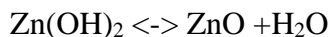
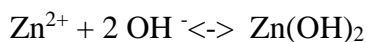
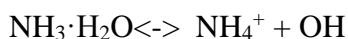
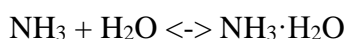
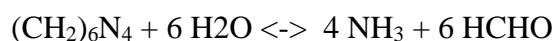
Εικόνα 3.13 (α) κάλυψη των ηλεκτροδίων με θετική λιθογραφία (b) seeding layer μετά το etching με χρήση οξικού οξέως

Στη συνέχεια αφαιρούμε το ZnO εκτός της περιοχής αυτής με τη χρήση οξικού οξέος (ξύδι), οπότε και έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα της *Εικόνα 3.13β*.

3.2.2.2 Μέρος 2: σχηματισμός νανοραβδίων ZnO

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η ανάπτυξη των νανοδομών ZnO με τη χρήση ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου διαλύματος ανάπτυξης (διάλυμα Growth). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το διάλυμα αυτό, μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί το ήδη επιστρωμένο υπόστρωμα, αποτελείται από ένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο⁴, εξαμέθυλενοτετραμίνη⁵ και απιονισμένο νερό (DI-water).

Η χημεία της ανάπτυξης είναι ήδη καλά τεκμηριωμένη. Το άλας του εξάνυδρου νιτρικού ψευδαργύρου παρέχει ιόντα Zn^{2+} που απαιτούνται για τη δημιουργία νανοδομών ZnO. Τα μόρια του νερού στο διάλυμα παρέχουν ιόντα O^{2-} . Παρόλο που η ακριβής λειτουργία της εξαμέθυλενοτετραμίνης κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης νανοδομών ZnO είναι ακόμα ασαφής, πιστεύεται ότι ενεργεί ως μία ασθενής βάση, η οποία υδρολύεται αργά στο διάλυμα και σταδιακά παράγει ανιόντα υδροξειδίου (OH^-). Επιπροσθέτως, το HMTA ως ασθενής βάση ρυθμίζει το pH του διαλύματος. Είναι ένα άκαμπτο μόριο και υδρολύεται εύκολα στο νερό παράγοντας ακεταλδεύδη (HCHO) και αμμωνία (NH_3) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω αντιδράσεις, μπορούμε να πούμε ότι η προσθήκη HMTA είναι καθοριστικής σημασίας στη διαδικασία της σύνθεσης. Εάν υδρολυθεί πολύ γρήγορα θα παράγει σε σύντομο χρονικό διάστημα μεγάλη ποσότητα OH^- και έτσι τα ιόντα Zn^{2+} του διαλύματος θα καθιζάνουν γρήγορα, λόγω του υψηλού pH στο περιβάλλον της αντίδρασης. Έτσι, δυσχεραίνεται η περαιτέρω ανάπτυξη των νανοδομών ZnO, καθώς και η

⁴ $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich/96482.1 kg/≥99%)

⁵ Hexamethylenetetramine, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Panreac/131346.1210/99%)

μορφολογία τους. Παρατηρούμε επίσης το διττό ρόλο της NH_3 , του προϊόντος αποσύνθεσης της HMTA. Πρώτον, παράγει βασικό περιβάλλον που είναι απαραίτητο για το σχηματισμό $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και δεύτερον συμπλέκεται με κατιόντα Zn^{2+} σταθεροποιώντας το υδατικό Zn^{2+} . Ύστερα, το $\text{Zn}(\text{OH})_2$ αφυδατώνεται σε ZnO όταν θερμανθεί σε φούρνο, φούρνο μικροκυμάτων με υπερήχους ή ακόμη και με το φως του ηλίου. Όλες οι αντιδράσεις είναι στην πραγματικότητα σε ισορροπία, την οποία μπορούμε να ελέγξουμε ρυθμίζοντας τις παραμέτρους της αντίδρασης, όπως τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, τη θερμοκρασία ανάπτυξης, το χρόνο ανάπτυξης ωθώντας την ισορροπία προς τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα. Σε γενικές γραμμές η συγκέντρωση των αντιδρώντων καθορίζει την πυκνότητα των νανοκρυστάλλων, ενώ ο χρόνος και η θερμοκρασία καθορίζουν τη μορφολογία και την αναλογία των διαστάσεων.

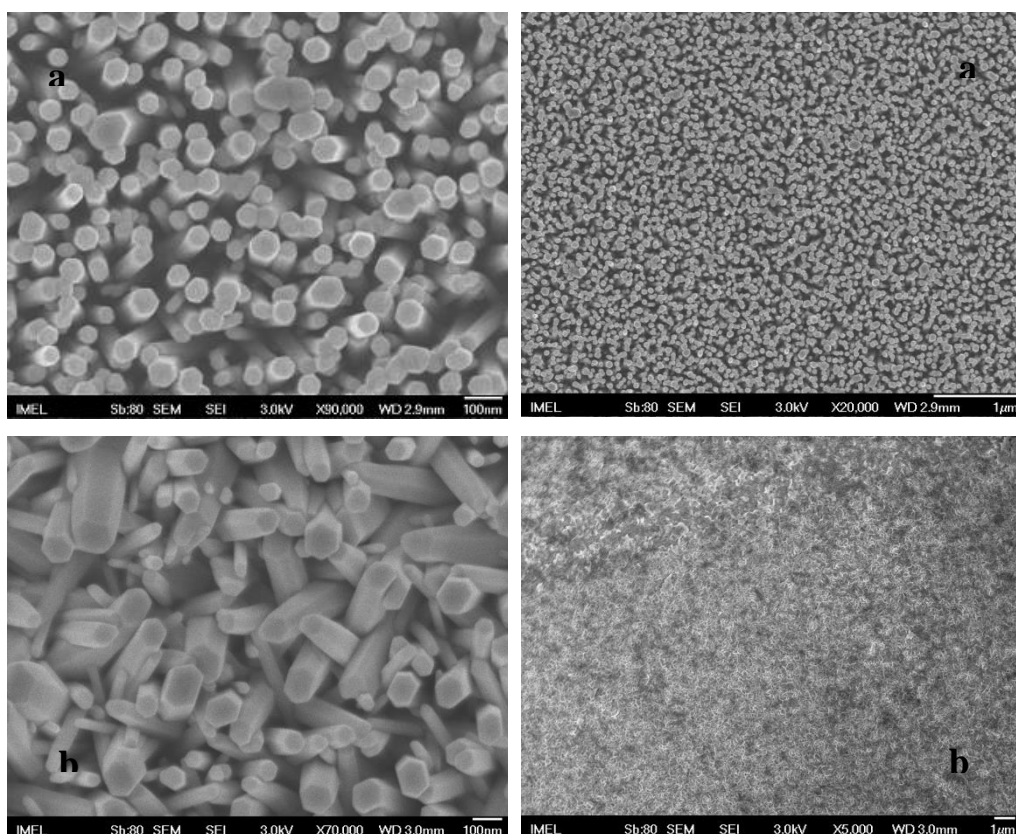
Και πάλι με βάση τον τύπο: $mass(gr) = \frac{C(mM)}{1000} * \frac{V(ml)}{1000} * MM(amu)$, υπολογίζονται οι μάζες των ZNH και HMTA, με γνωστές τις μοριακές τους μάζες. Απαιτούμε $C_{\text{ZNH}} = C_{\text{HMTA}}$ και δοκιμάζουμε 2 συγκεντρώσεις: $C_1=40\text{mM}$ και $C_2=100\text{mM}$.⁶

Ακολούθως, σε καθαρό ποτήρι ζέσεως τοποθετείται το απιονισμένο νερό και εν συνεχεία προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα Zinc Nitrate Hexahydrate. Ακολουθεί ανάδευση με γυάλινη ράβδο μέχρι να διαλυθεί πλήρως. Αμέσως μετά γίνεται η προσθήκη του HMTA και πάλι ανάδευση με τη ράβδο. Είναι σημαντικό να προστεθεί *πρώτα* το ZNH και στη συνέχεια το HMTA, διαφορετικά δε θα λάβει χώρα η αντίδραση. Θέτουμε σε λειτουργία το λουτρό και τοποθετούμε το ποτήρι έως ότου φτάσει τους 87-89 °C. Μόλις το διάλυμα φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία τοποθετούμε τα δείγματα με το seeding layer μέσα στο ποτήρι. Η παραμονή τους διαρκεί ανάλογα με τις νανοδομές που επιθυμούμε κάθε φορά. (Ο χρόνος παραμονής στο λουτρό στη συγκεκριμένη περίπτωση ορίστηκε στις 2 ώρες). Γίνεται συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας με χρήση θερμομέτρου, προσέχοντας να μην ξεπεράσει τους 90 °C. Ακολουθεί καθαρισμός των δειγμάτων με χρήση απιονισμένου νερού και τοποθέτηση σε λουτρό υπερήχων, για πλήρη απομάκρυνση του επιπλέον ZnO . Το τελικό αποτέλεσμα φαίνεται στην *Εικόνα 3.14*, ενώ στον *Πίνακα 3.1* φαίνονται οι λεπτομέρειες των διαφόρων διατάξεων με τη χρήση του μικροσκοπίου SEM.

⁶ Επιλέγοντας $V=500\text{ml}$ και εφόσον $MM_{\text{ZNH}} = 297.49\text{amu}$ και $MM_{\text{HMTA}} = 140.19\text{amu}$ έχουμε: Για το διάλυμα των 40mM: $M_{\text{ZNH}} = 5.9498\text{gr}$ και $M_{\text{HMTA}} = 2.8038\text{gr}$ και για το διάλυμα των 100mM: $M_{\text{ZNH}} = 14.8745\text{gr}$ και $M_{\text{HMTA}} = 7.0095\text{gr}$



Εικόνα 3.14 Η τελική διάταξη με τα νανοραβδία ZnO σε οπτικό μικροσκόπιο



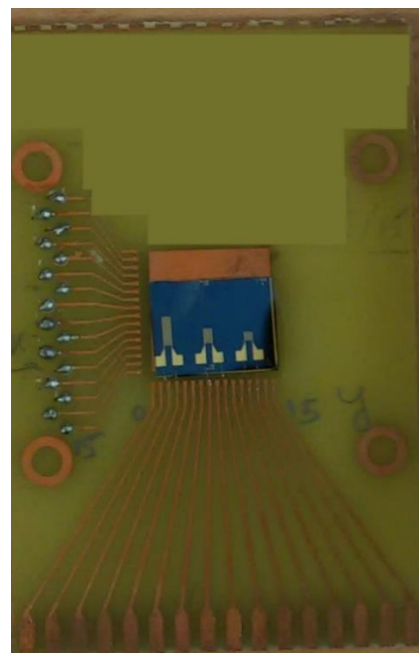
Πίνακας 3.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων διατάξεων με τη βοήθεια του SEM (a) δείγμα με συγκέντρωση $C=40mM$ (b) δείγμα με συγκέντρωση $C=100mM$

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε τα εξής:

- Επιβεβαιώνεται η εξαγωνική μορφή των νανοραβδίων του ZnO, καθώς και η νανοδομή τους, με τη διάμετρο των ραβδίων να είναι ~60-120nm.
- Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Zinc Nitrate Hexahydrate στο διάλυμα του growth, παρατηρείται η μεγαλύτερη πυκνότητα των ραβδίων στο δείγμα, και η ύπαρξη συνένωσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πιο συμπαγούς στρώματος.

3.2.3 Πειραματικές διατάξεις

Οι διατάξεις ακολούθως επικολλήθηκαν σε PCB της ακόλουθης μορφής (Εικόνα 3.15) και στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε wire bonding μεταξύ των 6 ακροδεκτών των διατάξεων και 6 χάλκινων δρόμων του PCB, έτσι ώστε οι ηλεκτρικές μετρήσεις στα ηλεκτρόδια να γίνονται εύκολα με απλό εξοπλισμό εργαστηρίου και να μην υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης των διατάξεων. Το ηλεκτρικό μέγεθος που μας ενδιαφέρει είναι η αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και το πώς αλλάζει σε περιβάλλον διαφόρων αερίων.



Η πειραματική διάταξη για τη μέτρηση σε περιβάλλον H_2 αποτελείται από τα εξής μέρη:

Εικόνα 3.15 Διάταξη τοποθετημένη σε PCB μέτρησης και συνδεδεμένη με wire bonding με τους ακροδέκτες του.

Θάλαμος μέτρησης

Το PCB με τον αισθητήρα τοποθετείται σε έναν θάλαμο από Teflon και στεγανοποιείται με ένα παρέμβυσμα από καουτσούκ και λαβίδες πίεσης (Εικόνα 3.16). Όλες οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου.

MFCs (Mass Flow Controllers)

Μεταξύ του θαλάμου και των φιαλών αερίων παρεμβάλλονται οι ελεγκτές ροής. Οι ελεγκτές αυτοί είναι οι Brooks 5850s, και είναι 2: Ο ένας χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ροής του φέροντος αερίου (άζωτο, ξηρός αέρας) και έχει μεγάλη

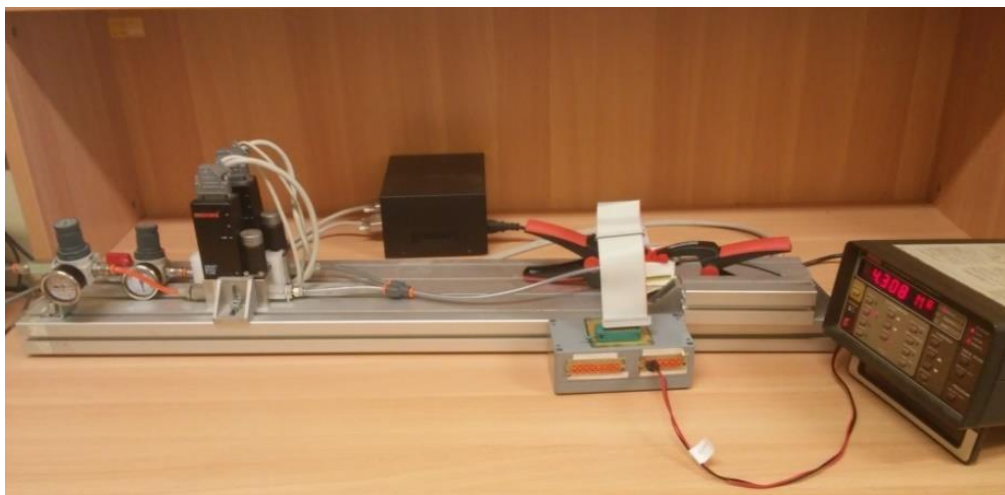


Εικόνα 3.16 Θάλαμος μέτρησης και PCB με αισθητήρα

μέγιστη ροή (5000ml/min) ενώ ο δεύτερος για τον έλεγχο του δρώντος αερίου και έχει μέγιστη ροή τα 50ml/min). Οι ελεγκτές αυτοί συνδέονται με τον υπολογιστή με σειριακές θύρες RS-232 και ελέγχονται μέσω του LabVIEW. Τέλος, είναι σημαντικό το γεγονός ότι κάθε ελεγκτής είναι καλιμπραρισμένος για ένα συγκεκριμένο αέριο, και όταν χρησιμοποιείται για έλεγχο κάποιου διαφορετικού του ονομαστικού, πρέπει να γίνεται μια αριθμητική μετατροπή στις τιμές ροής, με βάση έναν συντελεστή διαφορετικό για κάθε αέριο, έτσι ώστε στην έξοδο να έχουμε τη σωστή ροή.

Όργανα μέτρησης

Οι ακροδέκτες του PCB με τη διάταξη συνδέονται με ένα test socket, στο οποίο προσαρμόζονται τα καλώδια του οργάνου μέτρησης της αντίστασης, το οποίο είναι το Keithley 617 Electrometer. Το ηλεκτρόμετρο αυτό επικοινωνεί με τον υπολογιστή με ένα καλώδιο GPIB-USB, και ελέγχεται και αυτό μέσω του LabVIEW. Η συνολική πειραματική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 3.17.

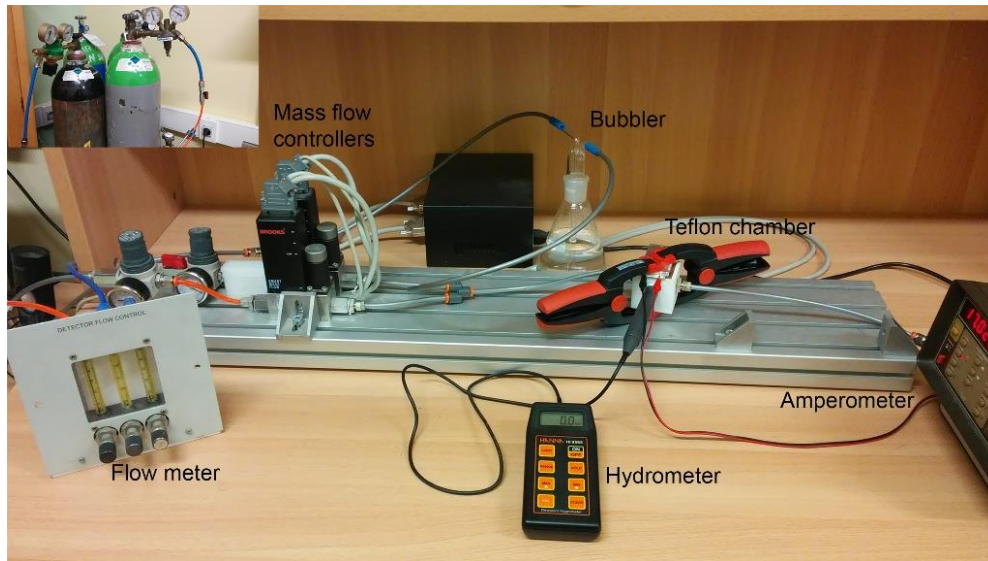


Εικόνα 3.17 Η συνολική πειραματική διάταξη για μέτρηση H_2

Η πειραματική διάταξη για τη μέτρηση σε περιβάλλον υγρασίας είναι σχεδόν ίδια, με τις εξής διαφορές:

1. Ο θάλαμος μέτρησης έχει μία επιπλέον υποδοχή για την προσαρμογή ενός υγρόμετρου με το οποίο ελέγχεται η υγρασία εντός του θαλάμου
2. Η ποσότητα της υγρασίας ρυθμίζεται ως εξής: Από τη φιάλη η ροή του φέροντος χωρίζεται στα δύο, με τη μία έξοδο να οδηγείται στο MFC μεγάλης ροής, (απ' όπου θα οδηγείται η ροή του ξηρού αέρα στο θάλαμο) και τη δεύτερη να εισέρχεται σε έναν επιπλέον ροοστάτη. Από εκεί, ο αέρας εισέρχεται σε ένα δοχείο με νερό (bubbler) όπου και δημιουργούνται φυσαλίδες, προσθέτοντας έτσι υδρατμούς στη ροή και στη συνέχεια γίνεται επανένωση των δύο γραμμών και εισαγωγή στο θάλαμο μέτρησης.

Η συνολική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 3.18.

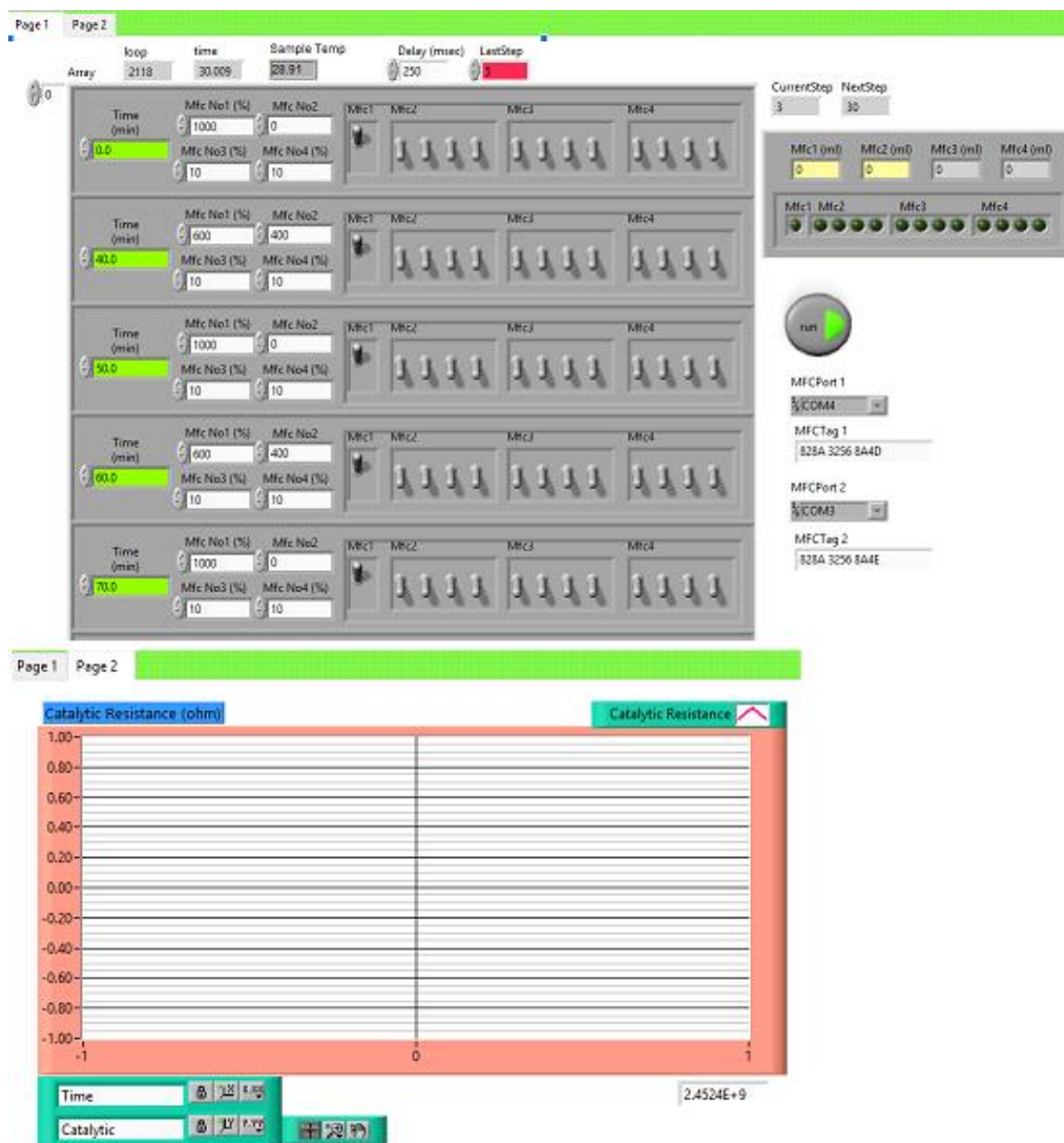


Εικόνα 3.18 Η συνολική πειραματική διάταξη για μέτρηση υγρασίας

Έλεγχος – Μετρήσεις

Όλο το πείραμα αρχικοποιείται και ελέγχεται μέσω ενός προγράμματος της πλατφόρμας LabVIEW. Το πρόγραμμα αυτό δίνει τη δυνατότητα για καθορισμό του αριθμού βημάτων και της ροής των αερίων, ενώ καταγράφει σε πραγματικό χρόνο την αντίσταση του αισθητήρα (Εικόνα 3.19).

Το πρόγραμμα κατά τη λήξη του εξάγει το σύνολο των παραμέτρων και μετρητικών δεδομένων σε ένα αρχείο κειμένου. Το αρχείο αυτό το εισάγουμε και το επεξεργαζόμαστε με την πλατφόρμα Origin, όπου και παράγουμε τα τελικά διαγράμματα.

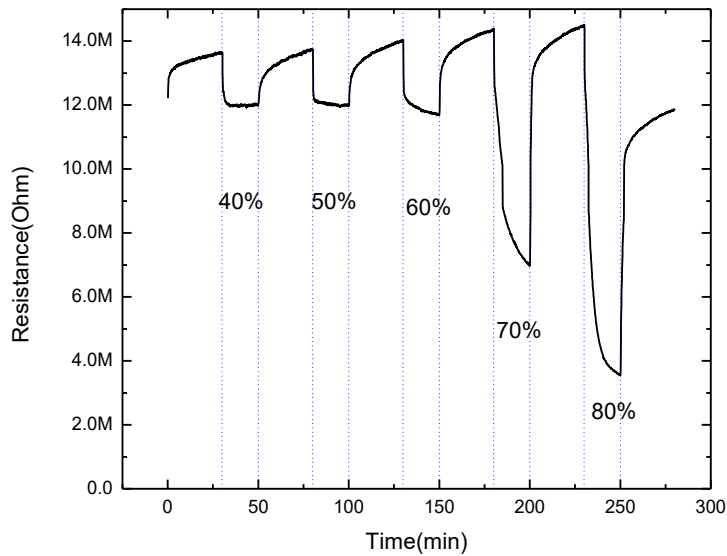


Εικόνα 3.19 Το πρόγραμμα ελέγχου του πειράματος; στο πάνω μέρος είναι ο πίνακας ελέγχου με επιλογές για τη ροή σε κάθε MFC, τον αριθμό των βημάτων και τις χρονικές περιόδους, και στο κάτω μέρος η γραφική παράσταση της αντίστασης του αισθητήρα ως προς το χρόνο.

3.3 Μετρήσεις

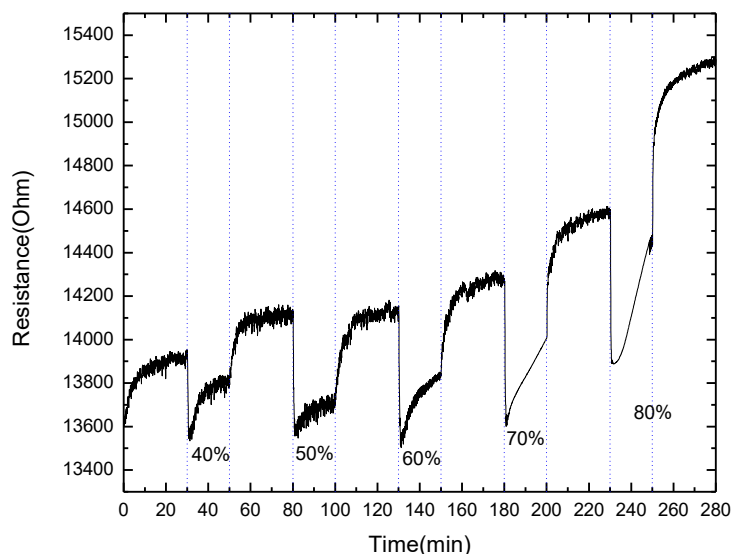
3.3.1 Μετρήσεις σε περιβάλλον υγρασίας

Η πρώτη μέτρηση έγινε με το δείγμα συγκέντρωσης 40mM και με παλμούς αυξανόμενης υγρασίας, από rH=40% μέχρι rH=80%. (Εικόνα 3.20)



Εικόνα 3.20 Διαδοχικοί παλμοί με αυξανόμενο rH σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM

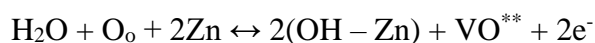
Ακολούθως πραγματοποιήθηκε μέτρηση στο δείγμα συγκέντρωσης 100mM και με παλμούς και πάλι από rH=40% μέχρι rH=80%. (Εικόνα 3.21)



Εικόνα 3.21 Διαδοχικοί παλμοί με αυξανόμενο rH σε δείγμα συγκέντρωσης 100mM

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η αλλαγή της αντίστασης του αισθητήρα είναι κατ' αναλογία με το ποσοστό της υγρασίας στο περιβάλλον. Η μεγαλύτερη ευαισθησία φαίνεται να εμφανίζεται σε ποσοστά 60-80% ενώ σε μεγάλα ποσοστά υγρασίας (>80%) εμφανίζεται κορεσμός και αλλαγή στο επίπεδο αναφοράς, κάτι το οποίο είναι πιθανόν να οφείλεται σε φαινόμενα υστέρησης λόγω της διαφοράς των σταθερών χρόνου στις διαδικασίες προσρόφησης και εκρόφησης των μορίων του νερού [87].

Είναι γνωστό ότι οι υδρατμοί προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοραβδίων ZnO και αντιδρούν αντιστρέψιμα με το πλέγμα του ZnO ως εξής: [88]



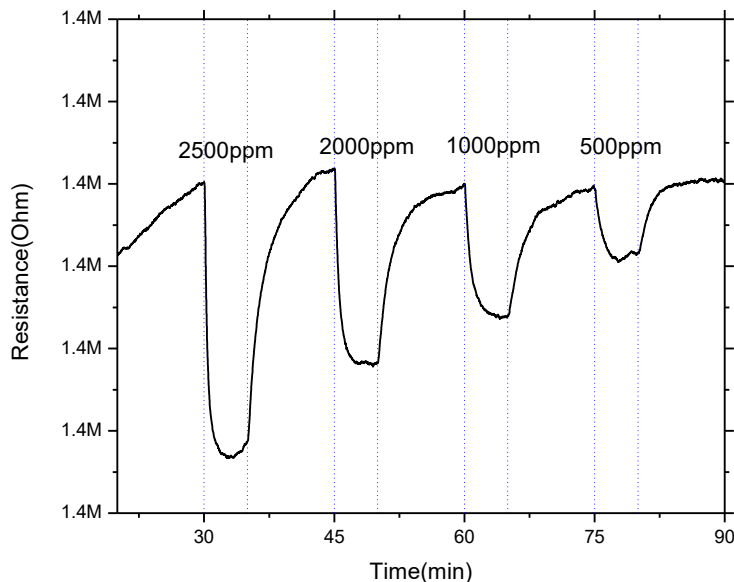
όπου O_o είναι το άτομο οξυγόνου στον τόπο του οξυγόνου και VO^{**} είναι το κενό που δημιουργείται στο μέρος αυτό. Στο [89] παρουσιάζεται ότι τα κενά οξυγόνων είναι ενεργές εστίες διάστασης των μορίων του νερού, και ότι το φράγμα του διαχωρισμού είναι αρκετά μικρό για να επιτρέπει την αυτόματη διάσταση ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Με ισχυρή χωρική πυκνότητα φορτίων και ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το ιόν Zn^{2+} θα προκαλέσει χημειορρόφηση (κυρίως σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C) και φυσιορρόφηση των μορίων

του νερού [90]. Σε μεγάλα ποσοστά σχετικής υγρασίας, τα νανοραβδία ZnO γίνονται σημαντικά αγωγίμα εξαιτίας του αυξημένου αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων, κάτι που οδηγεί στην πτώση της αντίστασης των δειγμάτων [91].

3.3.2 Μετρήσεις σε περιβάλλον H₂

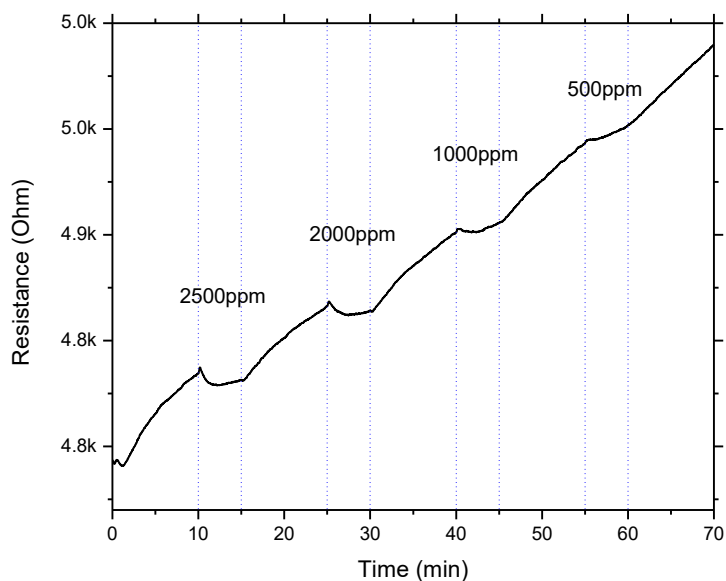
Προκειμένου να μετατραπούν οι τιμές της ροής αερίων από τις φιάλες από ml/min σε ppm χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος: $C(ppm) = \frac{F_{H_2}}{F_T} * 10000$, όπου F_{H_2} η ροή του υδρογόνου σε ml/min και F_T η ολική ροή (υδρογόνου και φέροντος) σε ml/min. Οι υπολογισμοί έγιναν με δεδομένη περιεκτικότητα υδρογόνου στη φιάλη ίση με 1%:

Αρχικά μετρήθηκε η απόκριση σε περιβάλλον υδρογόνου του δείγματος με συγκέντρωση C= 40mM. Πραγματοποιήθηκαν παλμοί με μειούμενη περιεκτικότητα H₂ από τα 2500ppm έως τα 500ppm. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην *Εικόνα 3.22*:



Εικόνα 3.22 Παλμοί με μειούμενη περιεκτικότητα H₂ σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM

Ακολούθως, μετρήθηκε το δείγμα των 100mM με τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους (*Εικόνα 3.23*):



Εικόνα 3.23 Παλμοί με μειούμενη περιεκτικότητα H_2 σε δείγμα συγκέντρωσης 100mM

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, το ZnO , ως ημιαγώγιμο οξείδιο μετάλλου τύπου n, παρουσιάζει μείωση της αντίστασής του σε περιβάλλον αναγωγικών αερίων όπως το υδρογόνο, καθώς το αναγωγικό αέριο αποδεσμεύει και πάλι τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας τα οποία είχαν δεσμευτεί από το προσροφημένο οξυγόνο του περιβάλλοντος. Παρατηρούμε την αναμενόμενη μείωση της αντίστασης του αισθητήρα σε περιβάλλον υδρογόνου, η οποία είναι και ανάλογη της περιεκτικότητας.

Η ολίσθηση του επιπέδου αναφοράς, όπως παρουσιάζεται και στα [92], [93], μπορεί να ερμηνευθεί πιθανώς ως η συνεχιζόμενη πλήρωση των κενών οξυγόνου σε εστίες βαθέων ενεργειακών καταστάσεων, οι οποίες βρίσκονται στον κυρίως όγκο του υλικού, και η οποία εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία.

3.4 Νόθευση με λίθιο

3.4.1 Εισαγωγικά για νόθευση του ZnO

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η νόθευση ημιαγωγών νανοσωματιδίων (τύπου n ή p) που ισοδυναμεί με τον έλεγχο της πολικότητας και της συγκέντρωσης, είναι απαραίτητη για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Είναι γνωστό ότι η πρόσμειξη ημιαγωγών με επιλεγμένα στοιχεία επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες των ημιαγωγών. Υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες για διάφορα είδη υλικών doping ως δότες σε νανοϋλικά ZnO n και p τύπου [94].

Μία από τις κύριες δυσκολίες είναι η αυτο-αντιστάθμιση του ZnO ως ημιαγωγού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα μια υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο υπόβαθρο του υλικού. Το ZnO τύπου p μπορεί να δημιουργηθεί με την αντικατάσταση των στοιχείων της ομάδας I του περιοδικού πίνακα στη θέση Zn ή των στοιχείων της ομάδας V του περιοδικού πίνακα στην θέση O, αντίστοιχα. Τα στοιχεία της ομάδας V δημιουργούν βαθιά επίπεδα αποδέκτη και η σταθερότητα των κέντρων AX αποτελούν σημαντικά προβλήματα για την απόκτηση του ZnO τύπου p. Το γεγονός ότι τα στοιχεία της ομάδας I δημιουργούν χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας με βάθος, θεωρούνται πιο κατάλληλα για τη νόθευση ημιαγωγών τύπου p και μπορεί να οδηγήσουν σε δομές με αυξημένη σταθερότητα [95].

Το λίθιο (Li) έχει τη μικρότερη ιοντική ακτίνα (0,76 Å) των στοιχείων της ομάδας I, η οποία είναι παρόμοια με εκείνη του Zn (0,74 Å) και είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη του ZnO τύπου p με υψηλή οπτική ποιότητα. Επιπλέον, τα ιόντα Li δρουν ως δέκτες σε ουσιαστικές μορφές θέσεων Zn. Ωστόσο, λόγω της μικρής ιοντικής του ακτίνας, τα ιόντα Li, μπορούν εύκολα να καταλάβουν τη διάμεση θέση (Li_i) και μπορεί να ενεργούν ως δότες [96]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαλυτότητα του Li σε νανοδομές ZnO μπορεί να είναι έως και 30% ενεργώντας αποτελεσματική προσθετική ουσία τύπου p [97]. Λόγω των ιδιαίτερων και σημαντικών ιδιοτήτων του, η μελέτη της νόθευσης λιθίου σε νανοδομές ZnO έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων.

Υπάρχουν αρκετές αναφορές για νανοδομές ZnO που έχουν νοθευτεί με Li. Οι Water, Chu, Juang, & Wu (2002) ανέφεραν ότι εμπλουτισμένα ιόντα Li σε φιλμ ZnO εμπλέκονται στην

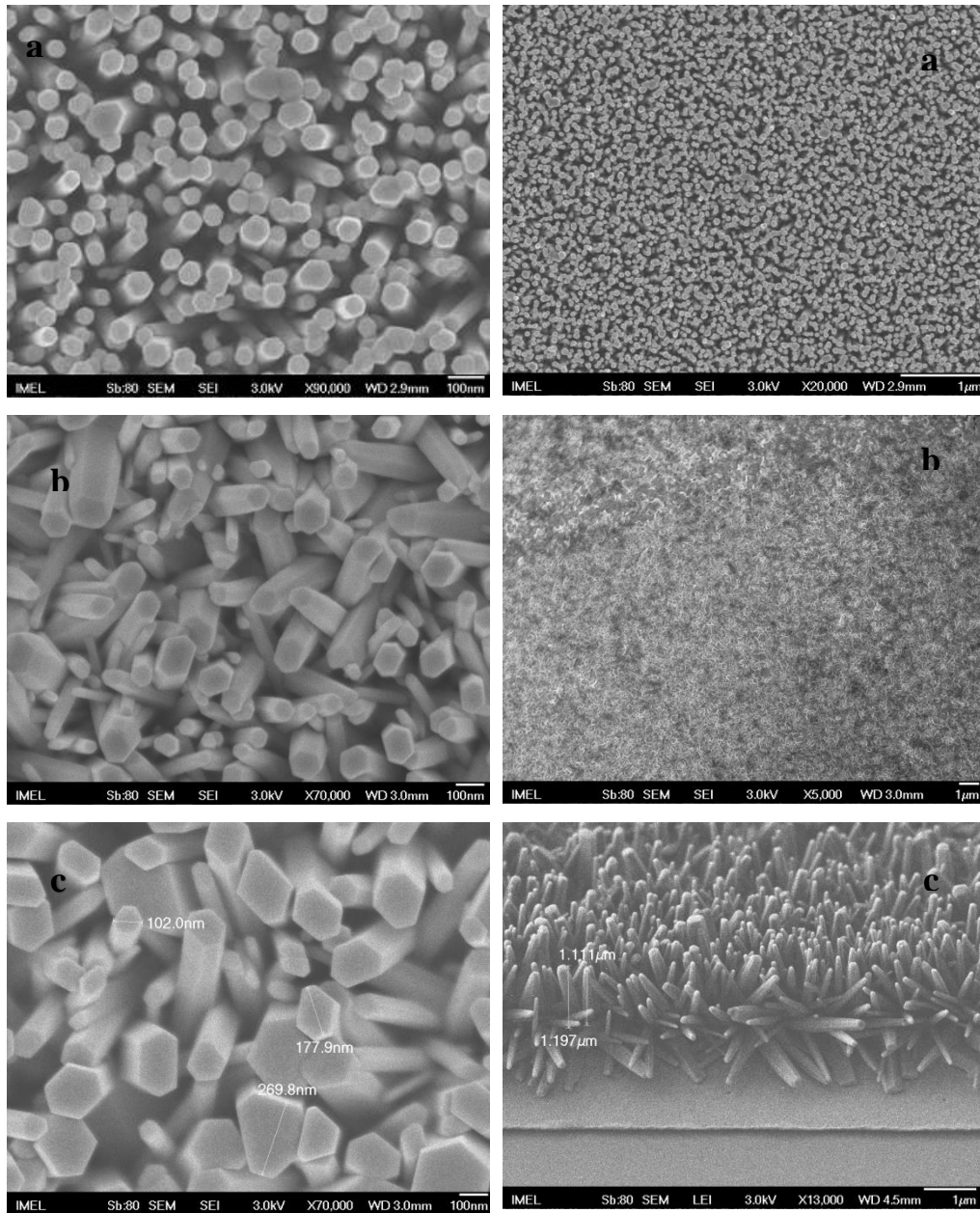
υποκατάσταση του Zn ενεργώντας ως δέκτες που αντισταθμίζουν τους δότες (περίσσεια ατόμων Zn). Οι Meziane, Elhichou, Elhamidi, Almaggoussi, & Chhiba (2016) κατασκεύασαν λεπτές μεμβράνες ZnO με πρόσμειξη Li με τη μέθοδο sol-gel και τις τοποθέτησαν σε γυάλινο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας την τεχνική επίστρωσης με περιδίνηση. Σύμφωνα με την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) βρέθηκε ότι η ενσωμάτωση Li οδηγεί στη μεγάλη βελτίωση της κρυσταλλικής ποιότητας των λεπτών φιλμ του ZnO και από τις εικόνες σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) αποδείχθηκε ότι οι νανοδομές ευθυγραμμίζονται σχεδόν κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος και επηρεάζονται σημαντικά από την ενσωμάτωση του Li. Οι Rakkesh & Balakumar (2014) μελέτησαν τη μορφολογία και τις οπτικές ιδιότητες των νανοδομών ZnO ως έχουν και εμπλουτισμένων με ιόντα λιθίου που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης διευρενώντας την επίδραση της νόθευσης του λιθίου. Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι οι νανοϋποδομές ZnO με πρόσμειξη Li επιδεικνύουν την εξαγωνική δομή wurtzite. Η φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-Vis (DRS) έδειξε ότι το χάσμα της ζώνης αυξάνεται με τη νόθευση ιόντων λιθίου, εξαιτίας της επίδρασης της πλήρωσης ζώνης κατά Burstein-Moss. Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL) επιβεβαιώνει ότι η ενσωμάτωση Li στο υλικό ZnO μπορεί να προκαλέσει εμπλουτισμό με οξυγόνο της επιφάνειας του ZnO οδηγώντας στην αύξηση της εκπομπής κυανού χρώματος και επιβεβαιώνοντας ότι το υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε διόδους εκπομπής φωτός σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές ναοκλίμακας.

3.4.2 Δημιουργία νανοδομών ZnO με πρόσμειξη Li

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία παρασκευής (υδροθερμική μέθοδος), με τη διαφορά ότι στην φάση της ανάπτυξης νανοραβδίων (growth) και ανάμιξη στο διάλυμα των Zinc Nitrate Hexahydrate και του HMTA, προσθέτουμε και ποσότητα Lithium Nitrate⁷ [101]. Η ακριβής ποσότητα του λιθίου καθορίζεται από τον λόγο συγκεντρώσεων $r = r_{C_{LiNO_3}/C_{ZNH}}$. Μελετώνται οι τιμές $r=0.5$ και $r=1$, δηλαδή συγκεντρώσεις νόθευσης Li $C=20\text{mM}$ και

⁷ LiNO₃ (Sigma Aldrich).

C=40mM.⁸ Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται οι διαφορές στα δείγματα σε μικροσκόπιο SEM, με και χωρίς την πρόσμιξη λιθίου.

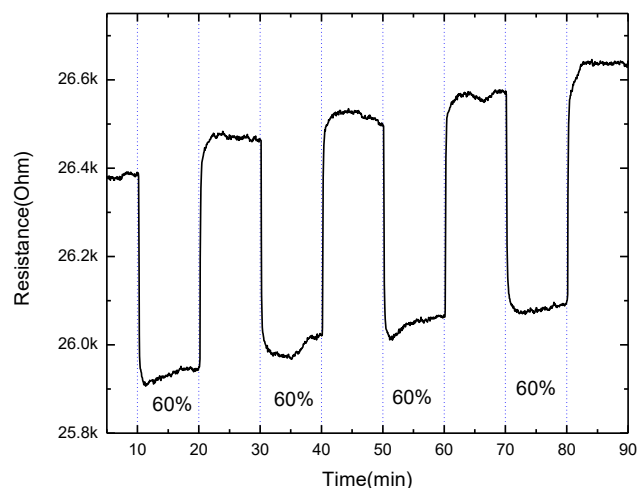


Πίνακας 3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων διατάξεων με τη βοήθεια του SEM (a) δείγμα με συγκέντρωση C=40mM (b) δείγμα με συγκέντρωση C=100mM (c) δείγμα με συγκέντρωση ZnO C=40mM και συγκέντρωση Li C=40mM

⁸ Για να βρούμε τη μάζα του LiNO_3 τροποποιούμε τον τύπο του 3.2.2 ως εξής: $\text{mass}(\text{gr}) = \frac{C(\text{mM})}{1000} * \frac{V(\text{ml})}{1000} * \text{MM}_{\text{LiNO}_3} * r$. Μέσω αυτού, υπολογίζεται η μάζα του LiNO_3 , με γνωστή τη μοριακή του μάζα. Άρα με $\text{MM}_{\text{LiNO}_3} = 68.95 \text{amu}$ και $V=500 \text{ml}$, $C=40 \text{mM}$). Για λόγο $r=0.5$: $M_{\text{LiNO}_3} = 1.379 \text{gr}$, ενώ για λόγο $r=1$: $M_{\text{LiNO}_3} = 2.758 \text{gr}$.

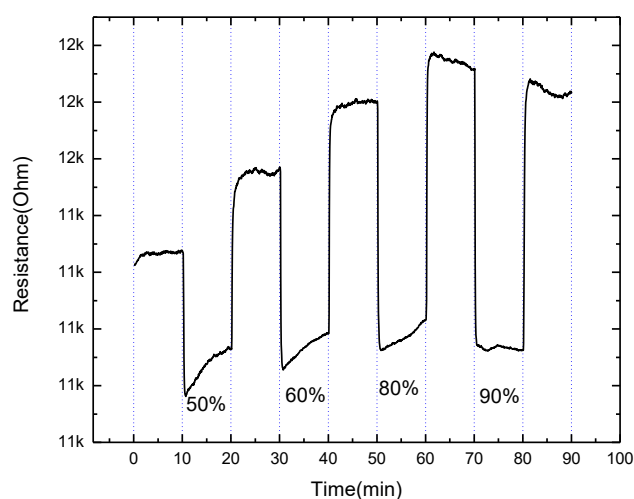
3.4.3 Μετρήσεις σε περιβάλλον υγρασίας

Όπως και με τις αρχικές μετρήσεις, δοκιμάζουμε πρώτα δείγμα συγκέντρωσης $C=40\text{mM}$ και λόγου $r_{Li}=1$ σε διαδοχικούς παλμούς υγρασίας $rH=60\%$ (Εικόνα 3.24):



Εικόνα 3.24 Διαδοχικοί παλμοί με $rH=60\%$ σε δείγμα συγκέντρωσης $ZnO=40\text{mM}$ και νόθευσης $Li=40\text{mM}$.

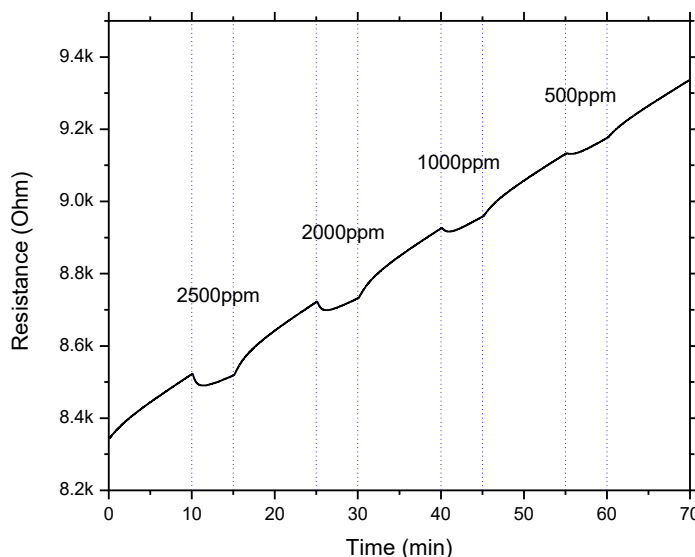
Στη συνέχεια δοκιμάζουμε τον ίδιο αισθητήρα σε παλμούς αυξανόμενης υγρασίας. Η σειρά μετρήσεων γίνεται από $rH=50\%$ έως $rH=90\%$ (Εικόνα 3.25):



Εικόνα 3.25 Παλμοί αυξανόμενης υγρασίας σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM και νόθευσης $Li=40\text{mM}$.

3.4.4 Μετρήσεις σε περιβάλλον H₂

Εκθέτουμε τώρα το δείγμα με νόθευση Li C=20mM σε παλμούς μειούμενης περιεκτικότητας H₂ (Εικόνα 3.26):



Εικόνα 3.26 Παλμοί μειούμενης περιεκτικότητας H₂ σε δείγμα συγκέντρωσης 40mM και νόθευσης Li=20mM.

3.5 Συμπεράσματα

Προκειμένου να μπορούν να γίνονται συγκρίσεις μεταξύ των διάφορων δειγμάτων, χρησιμοποιείται ο λόγος $R_s = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{|R_e - R_0|}{R_0}$, όπου R_e είναι η αντίσταση σε ενεργό περιβάλλον (υγρασίας ή H₂) και R_0 η αντίσταση σε ουδέτερο περιβάλλον (αντίσταση αναφοράς). Η R_e λαμβάνεται ως η μέση τιμή αντίστασης (σε ενεργό περιβάλλον) εάν το επίπεδο της είναι σχετικά σταθερό, αλλιώς λαμβάνεται η χαμηλότερη τιμή (σε περιπτώσεις ολίσθησης). Η R_0 θεωρείται ως το επίπεδο αντίστασης πριν από την έκθεση στο ενεργό αέριο.

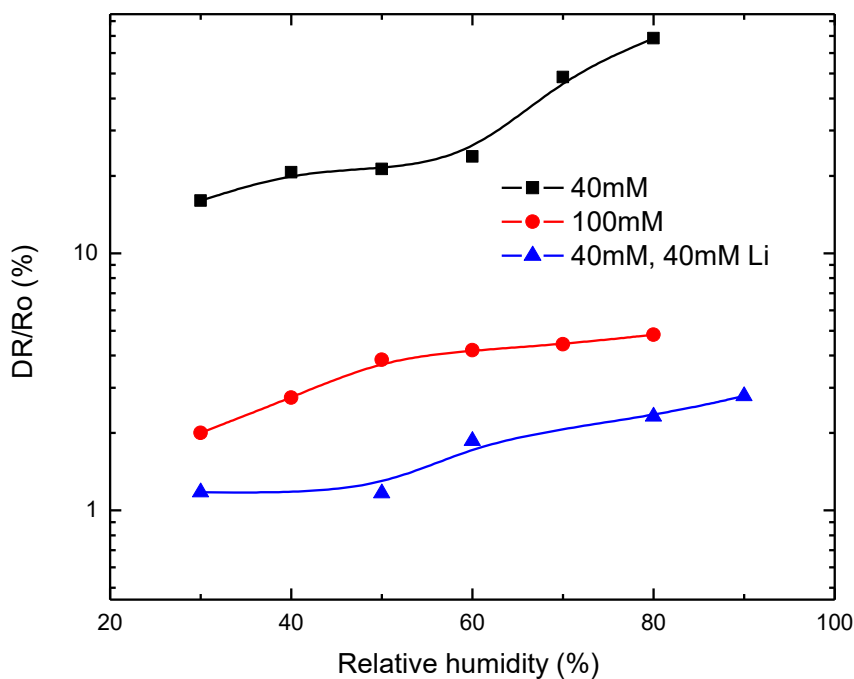
Επιπλέον, σε όποιες περιπτώσεις εμφανίζεται σημαντική ολίσθηση του επιπέδου αναφοράς, πραγματοποιείται γραμμική παρεμβολή με χρήση του προγράμματος Origin για την εύρεση της εξίσωσης αυτού του επιπέδου, έτσι ώστε ο λόγος ΔR να είναι ο σωστός.

Οι παράμετροι με βάση τις οποίες θα γίνουν οι συγκρίσεις στα διάφορα δείγματα είναι:

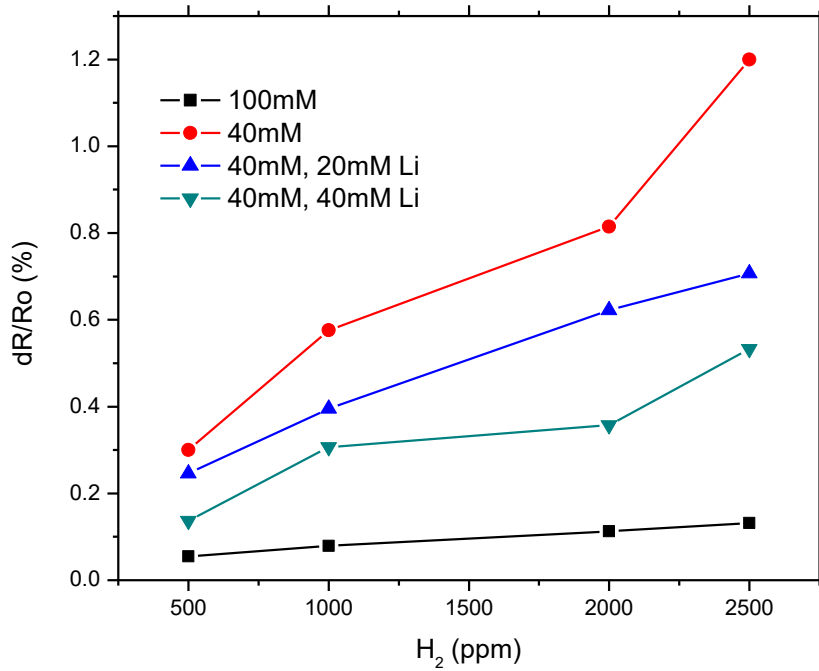
- Η συγκέντρωση C του ZnO στα δείγματα κατά τη φάση ανάπτυξης των νανοραβδίων (40mM ή 100mM)
- Η ύπαρξη ή μη νόθευσης λιθίου κατά την ίδια φάση παρασκευής.

Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι (αριθμός επιστρώσεων, θερμοκρασία, διάρκεια παραμονής στο λουτρό, κτλ.) είναι οι ίδιες.

Με βάση τα παραπάνω, κατασκευάζουμε τα εξής διαγράμματα:



Εικόνα 3.27 Σύγκριση του λόγου $\Delta R/R_0$ διατάξεων σε περιβάλλον υγρασίας



Εικόνα 3.28 Σύγκριση του λόγου $\Delta R/R_0$ διατάξεων σε περιβάλλον υδρογόνου

Με τη χρήση γραμμικής παρεμβολής στα παραπάνω διαγράμματα, λαμβάνουμε την ευαισθησία των διατάξεων ως την κλίση της αντίστοιχης γραμμικής εξίσωσης (Πίνακας 3.3):

Διάταξη	Ευαισθησία σε rH (30% - 80%)	Ευαισθησία σε H ₂ (500 - 2500ppm)
40mM ZnO	9.96	0.29
40mM ZnO, 20mM Li	-	0.16
40mM ZnO, 40mM Li	0.28	0.12
100mM ZnO	0.56	0.03

Πίνακας 3.3 Σύγκριση ευαισθησίας των διατάξεων: εκατοστιαία μεταβολή της αντίστασης (a) ανά μεταβολή 10% της σχετικής υγρασίας και (b) ανά μεταβολή 500ppm H₂

Από τα παραπάνω παρατηρούμε τα εξής:

Αρχικά, από τον Πίνακα 3.2 φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Zinc Nitrate Hexahydrate στο διάλυμα επηρεάζει τη μορφολογία των νανοδιατάξεων. Συγκεκριμένα, το διάλυμα των 100mM φαίνεται να τείνει να οδηγεί στη δημιουργία ενός συμπαγέστερου στρώματος σε σχέση με αυτό των 40mM. Αυτό ίσως είναι ικανό να εξηγήσει το μικρότερο λόγο $\Delta R/R_0$ των αισθητήρων 100mM, καθώς όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.1.3.2, ο λόγος επιφάνειας/όγκου του στρώματος είναι ανάλογος προς την απόκριση του αισθητήρα. [23]

Η ευαισθησία στην υγρασία του αμιγούς ZnO με συγκέντρωση 40mM είναι σημαντικά μεγαλύτερη (10x) από οποιοδήποτε άλλο συνδυασμό παραμέτρων και, γενικά, η ευαισθησία των διατάξεων στην υγρασία είναι μεγαλύτερη από αυτήν στο υδρογόνο.

Ακόμα, παρατηρούμε ότι μετά τη νόθευση, η αντίσταση του αισθητήρα μειώνεται και πάλι σε αναγωγικό περιβάλλον, επομένως συμπεραίνουμε ότι τα νανοραβδία συνεχίζουν να είναι τύπου n. [102].

Η ενσωμάτωση του λιθίου στις διατάξεις επιφέρει και αυτή μείωση της απόκρισης, ιδιαίτερα σε περιβάλλον υγρασίας. Όπως αναφέραμε, γενικά η παρουσία του λιθίου στο ZnO έχει δείχθει ότι γίνεται κυρίως με τη μορφή αντικατάστασης, κυρίως των θέσεων Zn [95], είτε με τη μορφή εισαγωγής στις ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος (ως δότες ηλεκτρονίων), ειδικά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λιθίου [103], όπου δημιουργούνται και ηλεκτρικά μη ενεργά ζεύγη $Li_{Zn} - Li_i$ [104]. Στο [105] παρουσιάστηκε ότι επειδή τα άτομα του λιθίου γενικά λειτουργούν ως αποδέκτες, η ενσωμάτωσή τους στη δομή του ZnO οδηγεί στην μείωση των ελεύθερων φορέων, κάτι που πιθανώς μπορεί να εξηγήσει και την μείωση της ευαισθησίας.

Περαιτέρω έρευνες μπορούν να επικεντρωθούν στη διερεύνηση του ακριβούς μηχανισμού ενσωμάτωσης του λιθίου στις δομές του ZnO, καθώς και την πιθανή εξάρτηση του μηχανισμού αίσθησης αερίων από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, η ηλεκτρική πόλωση κ.τ.λ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΧΑΡΤΙΟΥ

4.1 Εισαγωγή στις τεχνολογίες υποστρώματος χαρτιού

Το χαρτί, ως ένα από τα πιο συνηθισμένα υλικά στην καθημερινή ζωή, έχει κερδίσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για τη χρήση του ως ευέλικτο υπόστρωμα για την ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων τα τελευταία χρόνια. Το κύριο πλεονέκτημα των ηλεκτρονικών διατάξεων σε υπόστρωμα χαρτιού οφείλεται κυρίως στο κόστος κατασκευής σε σύγκριση με άλλα υλικά όπως το πυρίτιο και τα πλαστικά. Η βιοδιασπασιμότητα του χαρτιού αποτελεί ένα ακόμα πλεονέκτημα, δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονικών συσκευών καθίσταται μικρότερος οδηγώντας σε αυξανόμενη επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω των μη βιοαποδομήσιμων chip με βάση το πυρίτιο [106].

Άλλα πλεονεκτήματα του χαρτιού περιλαμβάνουν ότι είναι ελαφρύ, φορητό, διαθέσιμο, και προσφέρει ευκολία κατασκευής. Ως αποτέλεσμα, το χαρτί έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς και για την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων [107], [108], [109] καθώς και φυσικών αισθητήρων [110].

Παρά την ταχεία πρόοδο της τεχνολογίας ανίχνευσης με βάση το χαρτί, πρέπει να αναγνωριστεί ότι οι επιδόσεις αυτών των αισθητήρων εξακολουθούν να μην είναι ικανοποιητικοί για πολλές εφαρμογές, όσον αφορά την ευαισθησία, την επαναληψιμότητα και το χρόνο απόκρισης. Σε αυτό το πλαίσιο, οι ερευνητές έχουν ενσωματώσει λειτουργικά νανοϋλικά σε αισθητήρες με βάση το χαρτί, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωματιδίων μηδενικών διαστάσεων (0D), μονοδιάστατων (1D) νανοσωματιδίων / νανοσωλήνων και δισδιάστατων (2D) νανοϋμενίων. Οι μοναδικές φυσικές ιδιότητες των νανοϋλικών μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση των αισθητήρων με βάση το χαρτί. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και το γραφένιο προσφέρουν αυξημένη αγωγιμότητα στα υποστρώματα χαρτιού. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί σε αισθητήρες UV με βάση το χαρτί για την ενεργοποίηση της ανίχνευσης του υπεριώδους (UV) φωτός [111].

4.1.1 Τεχνολογίες ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού

Περαιτέρω θα ακολουθήσει η ανασκόπηση της πρόσφατης ανάπτυξης διατάξεων με βάση το χαρτί που ενσωματώνουν έναν συγκεκριμένο τύπο νανοϋλικών - νανοδομών οξειδίου ψευδαργύρου (π.χ. νανοσωματίδια, νανοσωλήνες). Οι νανοδομές ZnO είναι εξαιρετικά ελπιδοφόρες, μεταξύ πολλών δημοφιλών νανοϋλικών, για αισθητήρες που βασίζονται σε χαρτί με τρεις κύριους λόγους. Πρώτον, οι νανοδομές ZnO αντιπροσωπεύουν έναν καλά μελετημένο τύπο νανοϋλικών με πολλαπλές φυσικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της ημιαγωγιμότητας και της πιεζοηλεκτρικής επίδρασης και της ευαισθησίας στην υπεριώδη ακτινοβολία (Wang, 2004). Αυτές οι ιδιότητες μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και τη μετάδοση διαφόρων ειδών φυσικών σημάτων, επιτρέποντας έτσι πολλαπλούς τύπους φυσικών αισθητήρων. Για παράδειγμα, αναπτύχθηκε ένα πινακίδιο αφής (touch pad) με βάση το χαρτί, όπου οι μηχανικές δυνάμεις αφής μετατράπηκαν σε ηλεκτρικά σήματα χάρη στην πιεζοηλεκτρική ιδιότητα των νανοδομών ZnO που αναπτύχθηκαν άμεσα σε υπόστρωμα χαρτιού. Οι αισθητήρες UV με βάση το χαρτί θα μπορούσαν επίσης να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας νανοδομές ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού [112].

Δεύτερον, το ZnO περιλαμβάνει μια ευρεία οικογένεια νανοδομών, συμπεριλαμβανομένων νανοσωλήνων και νανοκαλωδίων. Τέλος, ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα των νανοδομών ZnO είναι η ευκολία της σύνθεσής του μέσω υδροθερμικής προσέγγισης χαμηλής θερμοκρασίας [113]. Χωρίς την ανάγκη εξελιγμένων εγκαταστάσεων, η μέθοδος υδροθερμικής ανάπτυξης των νανοδομών ZnO είναι απλή, χαμηλού κόστους και συμβατή με διάφορα υποστρώματα χαρτιού και δεν θέτει σε κίνδυνο την ποιότητα των συνθετικών νανοϋλικών. Το περιβάλλον ανάπτυξής τους σε χαμηλή θερμοκρασία επιτρέπει στις νανοδομές ZnO να συντίθενται άμεσα σε υποστρώματα χαρτιού.

4.1.2 Σύνθεση των νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού

Στη βιβλιογραφία όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τη σύνθεση νανοδομών ZnO, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικές νανοδομές ZnO. Ωστόσο, το περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας που μπορεί να εφαρμόζεται σε κάποιες μεθόδους σύνθεσης, αποτελεί σημαντική πρόκληση για το υπόστρωμα χαρτιού λόγω της κακής θερμικής αντοχής της κυτταρίνης. Επιπλέον, η απαίτηση μίας δαπανηρής εγκατάστασης είναι αντίθετη με τη

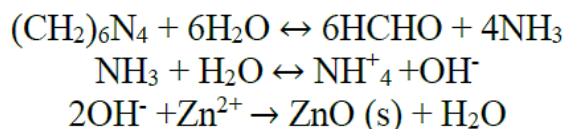
φιλοσοφία ανάπτυξης αισθητήρων χαμηλού κόστους σε υπόστρωμα χαρτιού. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή μεθόδων χαμηλής θερμοκρασίας όπως η υδροθερμική μέθοδος ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μεγάλης κλίμακας μονοκρυσταλλικών νανοδομών ZnO με βάση το χαρτί [113]. Επιπλέον, η υδροθερμική μέθοδος είναι φθηνή, καθώς χρησιμοποιεί μόνο απλές χημικές ουσίες και δεν βασίζεται σε πολύπλοκες εγκαταστάσεις. Επομένως, οι περισσότερες από τις υπάρχουσες μελέτες σχετικά με τη σύνθεση των νανοϋποδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού χρησιμοποιούν την υδροθερμική μέθοδο.

Χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα χαρτιού το Whatman® 3 MM, πάχους 340 μm για την ανάπτυξη νανοδομών ZnO με την υδροθερμική μέθοδο, η διαδικασία σύνθεσης μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια: 1) ομοιόμορφη επικάλυψη ενός στρώματος σποράς των νανοδομοειδών ZnO πάνω στο υπόστρωμα χαρτιού παρέχοντας ένα σημείο εκκίνησης της διαδικασίας και 2) υδροθερμική ανάπτυξη των ZnO στο χαρτί.

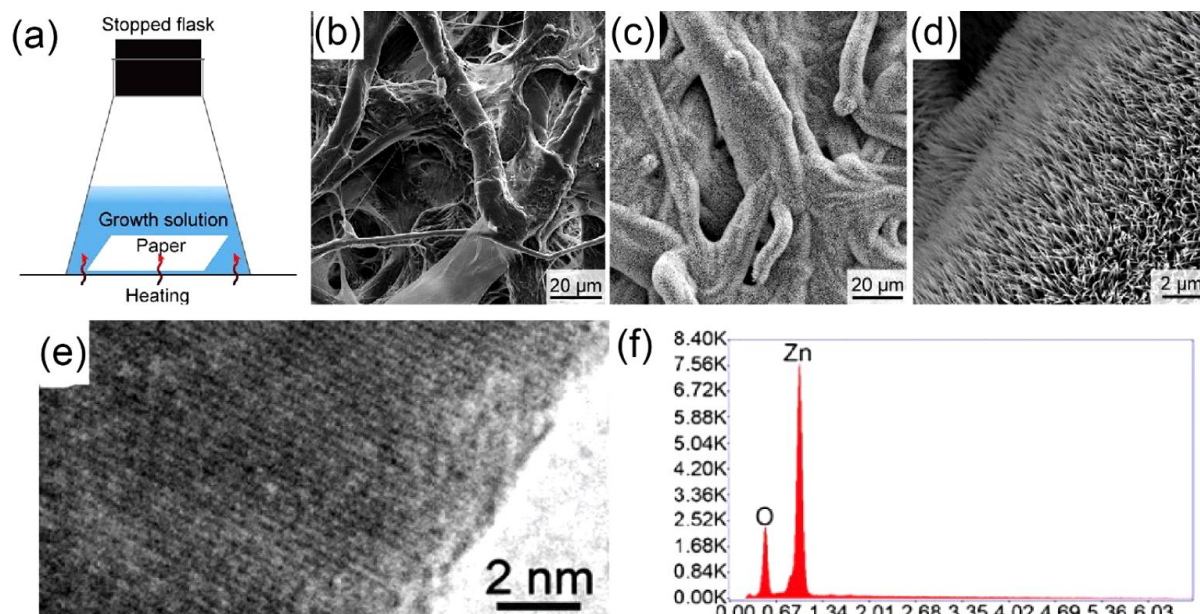
Στο πρώτο στάδιο, το διάλυμα ZnO παρασκευάζεται ακολουθώντας μια συμβατική διαδικασία. Διαλύματα 2 mM άνυδρου οξικού ψευδαργύρου (ZAD) και 4 mM υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) παρασκευάζονται ξεχωριστά σε καθαρή αιθανόλη με θέρμανση (στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) και ανάδευση επί θερμής πλάκας. Μετά την ψύξη, τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται σε αναλογία όγκου 2: 1. Το μικτό διάλυμα στη συνέχεια θερμαίνεται στους $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 2h ώστε να σχηματιστεί ένα κολλοειδές διάλυμα ZnO [106]. Η παρουσία του βασικού διαλύματος βοηθά στην ετερογενή πυρήνωση των νανοδομών ZnO. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαλυτότητα του ZnO στο αλκαλικό διάλυμα αυξάνεται με τη θερμοκρασία και η συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος γίνεται υψηλότερη. Το υπόστρωμα χαρτιού μπορεί στη συνέχεια να επικαλυφθεί με τις νανοδομές ZnO μέσω επικάλυψης με εμβάπτιση (dip-coating), επίστρωση με περιδίνηση (spin-coating) ή χύτευση με σταγόνες του διαλύματος ZnO. Μεταξύ των τριών διαφορετικών τεχνικών επικάλυψης, η μέθοδος επίστρωσης με περιδίνηση προσφέρει την μεγαλύτερη ομοιομορφία επικάλυψης για τα υποστρώματα χαρτιού με επιφάνεια χαμηλής τραχύτητας και η μέθοδος επικάλυψης με εμβάπτιση είναι μια καλή εναλλακτική λύση όταν η τραχύτητα της επιφάνειας του χαρτιού είναι υψηλή. Η μέθοδος χύτευσης με σταγόνες (drop-casting) είναι η απλούστερη μέθοδος αλλά παρέχει τη χαμηλότερη ομοιομορφία.

Στο δεύτερο βήμα, το υπόστρωμα χαρτιού βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα σύνθεσης (growth) που περιέχει 50 mM εξάενδρο νιτρικό ψευδάργυρο (ZnH) και 25 mM

εξαμεθυλενοτετραμίνη (HMTA), σε αυξημένη θερμοκρασία (70 έως 95 °C), για την ανάπτυξη της νανοδομής ZnO (*Εικόνα 4.1a*). Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο ρόλος του HMTA είναι να παρέχει τα ιόντα υδροξυλίου που αντιδρούν με ιόντα Zn^{2+} για να σχηματίσουν ZnO, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις [106]:



Για την καταστολή της ομοιογενούς ανάπτυξης των νανοδομών ZnO, το υποβοηθούμενο χημικό διάλυμα του υδροξειδίου του αμμωνίου (AH) (0,372 M) προστίθεται στο διάλυμα ανάπτυξης. Ένας κοινός δείκτης που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της μορφολογίας των νανοδομών είναι η αναλογία των διαστάσεων. Η αναλογία διαστάσεων μπορεί εύκολα να καθοριστεί ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος ανάπτυξης και της διάρκειας. Τυπικά, η θερμοκρασία ανάπτυξης κυμαίνεται μεταξύ 70-95 °C καθώς προάγει την ετερογενή ανάπτυξη στο χαρτί του υποστρώματος και καταστέλλει την ομοιογενή πυρήνωση στο χύδην διάλυμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμβατότητα του υποστρώματος χαρτιού με το υδατικό διάλυμα ανάπτυξης είναι κρίσιμη και το υπόστρωμα θα πρέπει να αντέχει τη διαδικασία ανάπτυξης στο υδατικό διάλυμα και να έχει καλή μορφολογία και σταθερότητα μετά την ξήρανση. Παρ' όλα αυτά, διάφορα κοινά υποστρώματα χαρτιού, συμπεριλαμβανομένου του χαρτιού συσκευασίας και του απλού χαρτιού έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάπτυξη νανοδομών ZnO και έχουν αποδείξει καλή συμβατότητα [114]. Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) δείχνουν την κυτταρίνη του χαρτιού πριν και μετά την ανάπτυξη των νανοδομών ZnO (*Εικόνα 4.1b-d*) [113]. Η ποιότητα των νανοδομών ZnO που αναπτύχθηκαν με υδροθερμική μέθοδο μπορεί να χαρακτηριστεί, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.1e* και στην *Εικόνα 4.1f*, η εικόνα TEM δείχνει το σωστό πλέγμα μονοκρυσταλλικής δομής ZnO και το φάσμα φασματοσκοπίας ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDS) επιβεβαιώνοντας τη σωστή χημική σύνθεση των νανοδομών ZnO.



Εικόνα 4.1 Υδροθερμική μέθοδος και χαρακτηρισμός των νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού. (α) Σχηματική πειραματική ρύθμιση της υδροθερμικής μεθόδου (b) Εικόνα SEM καθαρού υποστρώματος χαρτιού κυτταρίνης (c) εικόνες SEM χαμηλής και (d) υψηλής μεγέθυνσης των νανοδομών ZnO σε χαρτί μετά από 15ωρη ανάπτυξη (e) TEM απεικόνιση της αυξημένης δομής πλέγματος ZnO (f) φάσμα EDS ενός υδροθερμικώς ανεπτυγμένου ZnO

4.1.3 Εφαρμογές διατάξεων ZnO βασισμένων σε υπόστρωμα χαρτιού

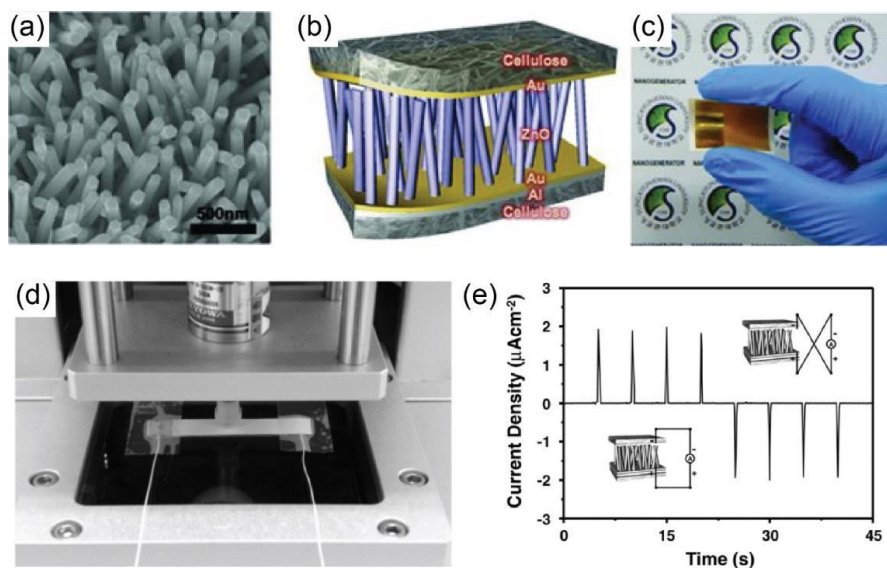
Οι τεχνολογίες ZnO που βασίζονται σε υπόστρωμα χαρτιού εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τις μελλοντικές ολοκληρωμένες, αυτοδύναμες, ευέλικτες ηλεκτρονικές πλατφόρμες. Έχουν αποδειχθεί διάφορες νανογεννήτριες ZnO με βάση το χαρτί για εφαρμογές συλλογής ενέργειας. Τα υποστρώματα χαρτιού εμπλουτισμένα με νανοδομές ZnO έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση καταπόνησης/παραμόρφωσης, υπερϊώδους ακτινοβολίας, καθώς και ως αισθητήρες αερίων και υγρασίας.

4.1.3.1 Νανογεννήτριες ZnO

Οι νανογεννήτριες ZnO με βάση το χαρτί έχουν προσελκύσει σημαντικές έρευνες κατά τα τελευταία χρόνια, καθώς θα μπορούσαν ενδεχομένως να λειτουργούν ως πηγές ενέργειας σε τσιπ. Η πιεζοηλεκτρικότητα των νανοδομών ZnO επιτρέπει τη μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια και η διαδικασία κατασκευής των νανογεννητριών ZnO με

βάση το χαρτί είναι σχετικά απλή χάρη στην υδροθερμική μέθοδο ανάπτυξης των νανοδομών ZnO υψηλής ποιότητας. Ως εκ τούτου, οι νανογεννήτριες ZnO με βάση το χαρτί έχουν γίνει ένα απαραίτητο συστατικό για την κατασκευή αυτοματοποιημένων ηλεκτρονικών συσκευών σε χαρτί.

Το 2011, οι Kim, Lee, Seo, Kumar, & Kim (2011) ανέφεραν την πρώτη νανογεννήτρια ZnO με βάση το χαρτί για τη συλλογή μηχανικής ενέργειας. Τοποθέτησαν μια διπλοστοιβάδα χρυσού/αλουμινίου ως το ηλεκτρόδιο πυθμένα στο υπόστρωμα χαρτιού και στη συνέχεια οι νανοδομές ZnO συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χαμηλής θερμοκρασίας στο ηλεκτρόδιο (Εικόνα 4.2α). Ένα άνω ηλεκτρόδιο σχηματίστηκε με επικάλυψη ενός χρυσού στρώματος στο χαρτί επιτυγχάνοντας δίοδο κατά Schottky με τα άνω άκρα των νανοδομών ZnO. Το σχηματικό διάγραμμα και η εικόνα της συσκευής παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 4.2b-c, αντίστοιχα. Ένας μηχανικός προσομοιωτής ικανός να εφαρμόζει γνωστές δυνάμεις χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή της νανογεννήτριας (Εικόνα 4.2d). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2e, το θετικό και αρνητικό ρεύμα εξόδου μετρήθηκε με γνωστές δυνάμεις. Ο μετρητής ρεύματος συνδέθηκε θετικά και αρνητικά για τις δοκιμές πολικότητας, πράγμα που έδειξε ότι το μετρημένο σήμα προερχόταν απευθείας από το μηχανικά προκαλούμενο ηλεκτρικό φορτίο των νανοδομών ZnO και όχι από το θόρυβο της μέτρησης. Επίσης, απέδειξαν πειραματικά ότι η νανογεννήτρια με βάση το χαρτί διαθέτει υψηλότερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με το εμπορικά διαθέσιμο εύκαμπτο ηλεκτρονικό πολυαιθυλένιο-ναφθαλικό υπόστρωμα πολυμερούς (PEN).

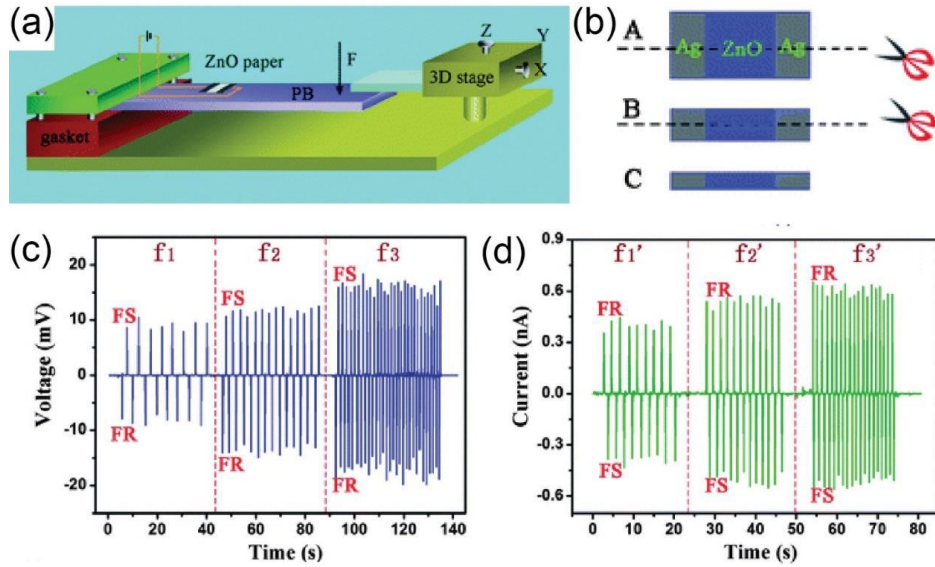


Εικόνα 4.2 Νανογεννήτρια ZnO. (α) Εικόνα SEM των νανοδομών ZnO σε διπλοστοιβάδα

χρυσού/αλουμινίου στο χαρτί. (b) Σχηματικό διάγραμμα της νανογεννήτριας ZnO με βάση το χαρτί. (c) Φωτογραφία των κατασκευαζόμενων νανογεννητριών ZnO με βάση το χαρτί. (d) Φωτογραφία της πειραματικής εγκατάστασης για δοκιμές με νανογεννήτρια. (e) Πυκνότητα ρεύματος εξόδου της νανογεννήτριας υπό την εφαρμογή μηχανικής δύναμης, με διαφορετική σύνδεση πολικότητας μετρητή ρεύματος

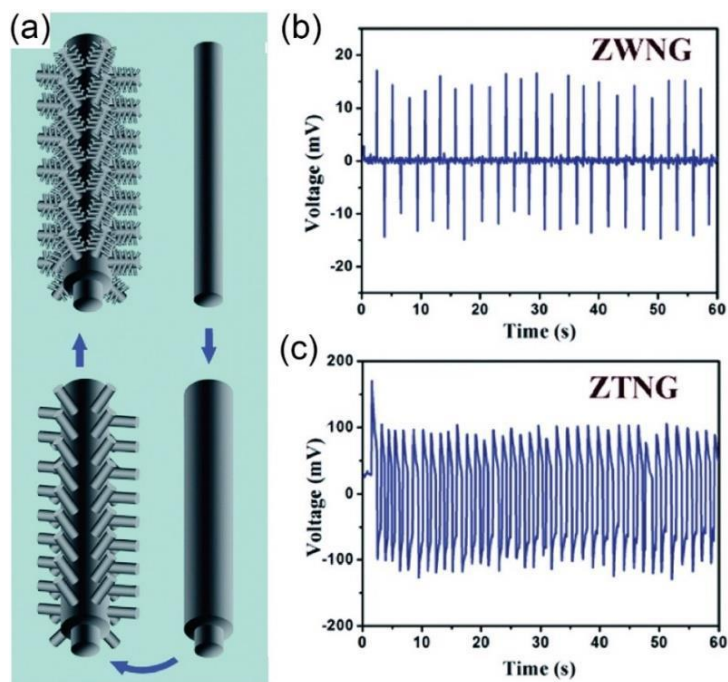
Την ίδια χρονιά, οι Kumar et al. (2011) επέκτειναν την ικανότητα των νανογεννητριών ZnO με βάση το χαρτί να συγκεντρώνουν ενέργεια από θερμικές και μηχανικές πηγές. Σε αυτή την εργασία, συντέθηκαν νανοδομές ZnO σε ίνες κυτταρίνης μέσω υδροθερμικής μεθόδου και στη συνέχεια οι δομές ZnO με βάση το χαρτί τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε δύο στρώματα χρυσού για τη συλλογή φορτίων. Η συσκευή παρήγαγε ρεύμα αιχμής 1,25 μA και μέγιστη τάση 80 mV όταν τοποθετήθηκε σε πλάκα θέρμανσης στους 150 $^{\circ}\text{C}$ για 15s και μέγιστο ρεύμα 350 nA (πυκνότητα ρεύματος 0,7 $\mu\text{A cm}^{-2}$) όταν βυθίστηκε σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα 40 kHz για τη συλλογή της ακουστικής ενέργειας του περιβάλλοντος.

Υπάρχουν επίσης αρκετές εναλλακτικές νανογεννήτριες ZnO ρεύματος (AC) τύπου σε υπόστρωμα χαρτιού. Οι Qiu et al. (2012) έδειξαν μία εύκαμπτη πιεζοηλεκτρική νανογεννήτρια κατασκευασμένη από χαρτί επικαλυμμένο με νανοδομές ZnO για τη συλλογή της ενέργειας των κυκλικών μηχανικών κραδασμών. Ένα ομοιόμορφο στρώμα ZnO εναποτέθηκε αρχικά σε ένα κοινό χαρτί συσκευασίας μέσω ψεκασμού ραδιοσυχνοτήτων (RF) σε θερμοκρασία δωματίου. Οι νανοδομές ZnO αναπτύχθηκαν στη συνέχεια από το στρώμα ανάπτυξης μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Δύο σταγόνες αργύρου (Ag) εναποτέθηκαν στα δύο άκρα του επικαλυμμένου με ZnO χαρτιού ως ηλεκτρόδια για τη συλλογή ηλεκτρικού φορτίου (Εικόνα 4.3b). Η νανογεννήτρια ήταν σταθερά προσαρτημένη σε ελαστική πλαστική σανίδα και εφαρμόστηκε μηχανική καταπόνηση στον πλαστικό πίνακα (Εικόνα 4.3a). Έτσι, η συσκευή παρουσίασε παραμόρφωση κυκλικής διαστολής-απελευθέρωσης και η μετρούμενη τάση εξόδου και το ρεύμα εξόδου μετρήθηκαν κάτω από διαφορετικές συχνότητες. Όπως φαίνεται στις Εικόνα 4.3c και Εικόνα 4.3d, η αυξανόμενη συχνότητα ($f_1 < f_2 < f_3$; $f_1' < f_2' < f_3'$) οδηγεί στην αύξηση της τάσης εξόδου και του ρεύματος.



Εικόνα 4.3 Νανογεννήτρια ZnO με βάση το χαρτί Σχηματικά διαγράμματα (α) του setup της μέτρησης και (β) της σχεδιασμένης νανογεννήτριας. (c) η μετρημένη τάση εξόδου σε τρεις διαφορετικές συχνότητες ($f_1 < f_2 < f_3$). (d) το μετρούμενο ρεύμα εξόδου σε τρεις διαφορετικές συχνότητες ($f_1' < f_2' < f_3'$)

Ακολούθησαν αρκετές μελέτες με στόχο τη βελτίωση της αποδοτικότητας της συλλογής της ενέργειας αυτών των συσκευών μέσω διαφορετικών στρατηγικών. Οι Qiu et al. (2014) μελέτησαν συστηματικά την επίδραση της μορφολογίας και της ασηπτικής αναλογίας των υδροθερμικά παραγόμενων νανοδομών ZnO στην πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού, μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ανάπτυξης. Το συμπέρασμα ήταν ότι μία υψηλότερη αναλογία διαστάσεων των νανοδομών ZnO θα μπορούσε να οδηγήσει σε υψηλότερη πιεζοηλεκτρική παραγωγή και αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα ευρήματα μιας άλλης μελέτης μονοκρυσταλλικών δομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού. Πιο πρόσφατα, ένας νέος τύπος διακλαδισμένων νανοδομών ZnO (Εικόνα 4.4α), οι λεγόμενες νανοδομές "nanotrees ZnO", συντέθηκαν με επιτυχία σε υποστρώματα χαρτιού χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο πολλαπλών σταδίων και εφαρμόστηκαν σε εφαρμογές συλλογής ενέργειας. Σε σύγκριση με τις κοινές κατακόρυφες ανεπτυγμένες δομές ZnO, οι δομές nanotrees ZnO είχαν ως αποτέλεσμα 20 φορές πιο βελτιωμένη πυκνότητας ισχύος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4b και Εικόνα 4.4c.



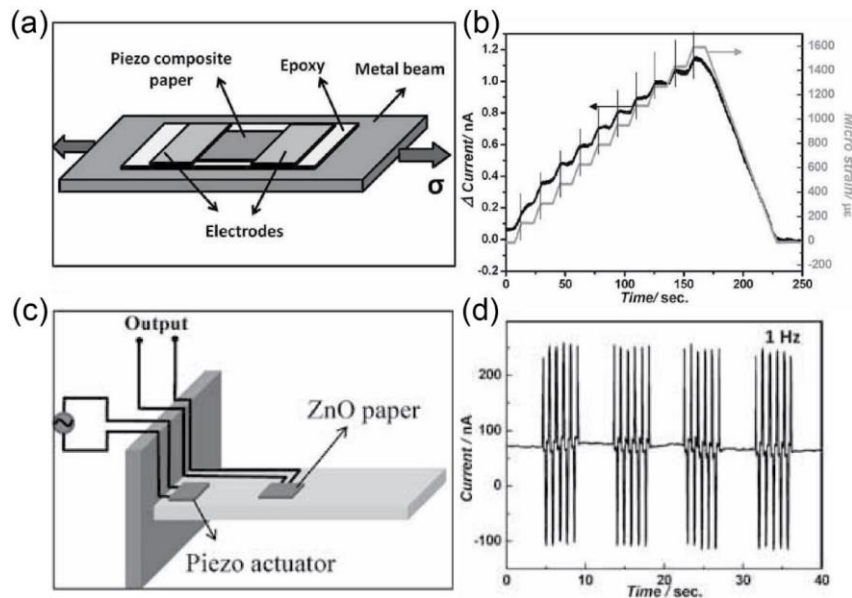
Εικόνα 4.4 Νανογεννήτριες ZnO - nanotrees (ZTNG). (α) Σχηματικό διάγραμμα της ροής σύνθεσης των ZnO. (β) η τάση εξόδου των νανογεννητριών ZnO (ZWNG) υπό συνθήκες δοκιμής. γ) η τάση εξόδου των ZTNG στην κατάσταση δοκιμής που είναι ίδια με εκείνη των ZWNG.

4.1.3.2 Αισθητήρες καταπόνησης/παραμόρφωσης ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού

Η χρήση της πιεζοηλεκτρικής ιδιότητας των νανοδομών ZnO χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη αισθητήρων καταπόνησης/παραμόρφωσης, καθώς απαιτούν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και σε σύγκριση με άλλους τύπους αισθητήρων παραμόρφωσης (π.χ. αισθητήρες οπτικής ή πιεζοηλεκτρικής καταπόνησης), οι έξοδοι τους της τάξης των mV μπορούν να μετρηθούν άμεσα χωρίς ενίσχυση [106]. Επιπλέον, οι αισθητήρες νανοτεχνολογίας ZnO με βάση το χαρτί έχουν ένα ευρύ φάσμα πρακτικών χρήσεων, συμπεριλαμβανομένων των πινακιδίων αφής (touch pads).

Οι Gullapalli et al. (2010) σχεδίασαν τον πρώτο αισθητήρα καταπόνησης/παραμόρφωσης που ενσωμάτωσε τις νανοδομές ZnO σε χαρτί απλού τύπου (πάχους 0,47 mm). Το υπόστρωμα ήταν πορώδες και αποτελούνταν από τυχαία προσανατολισμένες ίνες κυτταρίνης. Οι νανοδομές ZnO επικαλύφθηκαν ομοιόμορφα στις ίνες κυτταρίνης μέσω υδροθερμικής μεθόδου χαμηλής θερμοκρασίας. Το χαρτί επικαλυμμένο με νανοδομές ZnO στη συνέχεια προσαρτήθηκε σε μεταλλική δοκό (Εικόνα 4.5α) και υποβλήθηκε σε στατική εφελκυστική φόρτιση ενώ μετρούνταν η έξοδος ρεύματος. Η τρέχουσα απόκριση του

αισθητήρα καταπόνησης/παραμόρφωσης και της εφαρμοζόμενης καταπόνησης φαίνονται στην *Εικόνα 4.5b*. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι ο παράγοντας μετρητή καταπόνησης (gauge factor - GF) έφτασε μέχρι και το 21.12, το οποίο είναι χαμηλότερο από εκείνο του αισθητήρα ZnO που κατασκευάζεται από το συμβατικό υπόστρωμα πολυστυρενίου (~116) αλλά υψηλότερο από αυτό των εμπορικών μεταλλικών μετρητών καταπόνησης (~5).

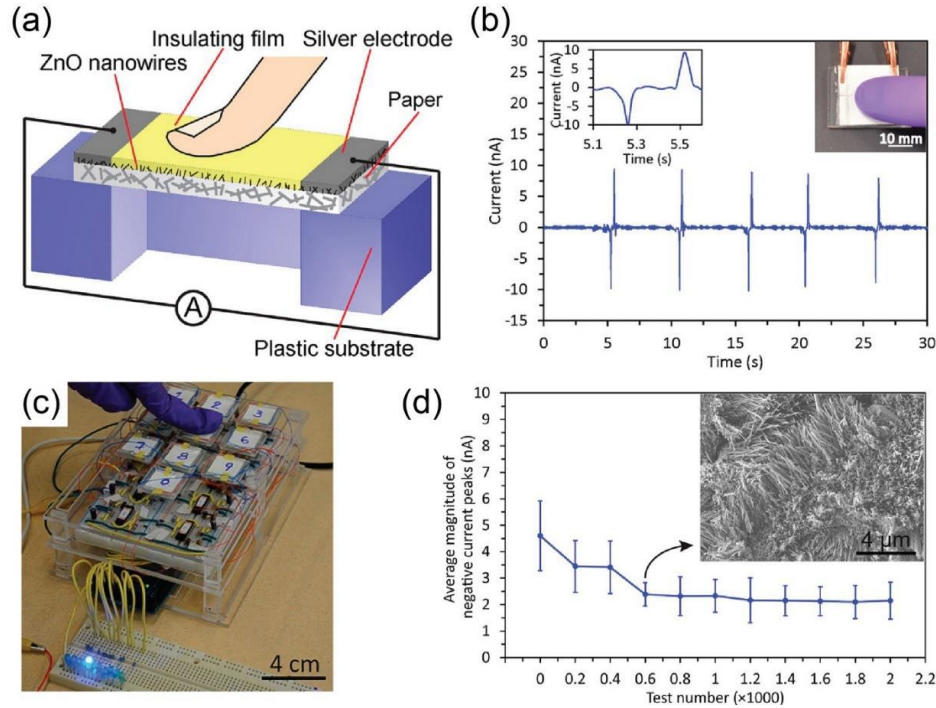


Εικόνα 4.5 Αισθητήρας καταπόνησης/παραμόρφωσης ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής εγκατάστασης για τη μέτρηση της ηλεκτρικής ισχύος του αισθητήρα υπό στατική φόρτιση. (β) Καμπύλες ρεύματος εξόδου του αισθητήρα και της εφαρμοζόμενης καταπόνησης. (γ) Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής εγκατάστασης για τη μέτρηση της ηλεκτρικής ισχύος του αισθητήρα υπό δυναμική φόρτιση. (δ) Τρέχουσα απόκριση του αισθητήρα υπό δυναμική φόρτιση με τη συχνότητα 1Hz.

Ο αισθητήρας καταπόνησης/παραμόρφωσης τοποθετήθηκε επίσης στην ίδια πλατφόρμα υπό δυναμική φόρτιση που εφαρμόζεται από πιεζοηλεκτρικό ενεργοποιητή σε συχνότητες 0,1, 1, 2 και 4 Hz (*Εικόνα 4.5c*). Η μέγιστη τιμή του ρεύματος εξόδου αυξάνεται με τις αυξανόμενες συχνότητες ενεργοποίησης του πιεζοηλεκτρικού ενεργοποιητή (τα δεδομένα εξόδου δείγματος για 1 Hz φαίνονται στην *Εικόνα 4.5d*). Εκτός από το κοινό χαρτί κυτταρίνης, χρησιμοποιήθηκε επίσης ένα πολύ απαλό φωτογραφικό χαρτί ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη καλά ευθυγραμμισμένων νανοδομών ZnO για την ανίχνευση καταπόνησης. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η εξαιρετικά λεπτή επιφάνεια του υποστρώματος χαρτιού θα μπορούσε να παρέχει καλύτερη εναπόθεση των νανοδομών ZnO σχηματίζοντας έτσι μία

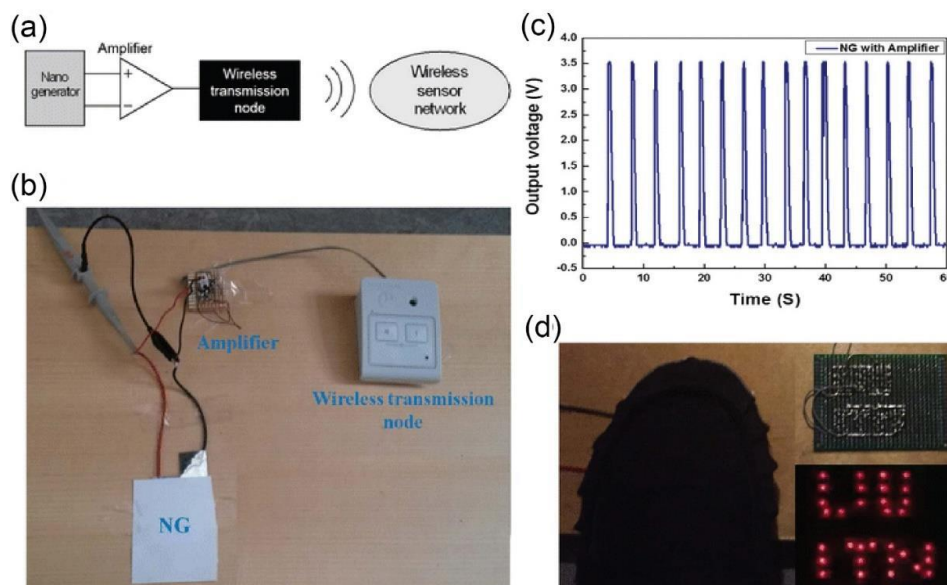
κατακόρυφα ευθυγραμμισμένη διαμόρφωση έναντι των τυχαία προσανατολισμένων νανοδομών ZnO σε χαρτί πορώδους κυτταρίνης.

Για να επεκταθεί περαιτέρω η χρήση αισθητήρων καταπόνησης/παραμόρφωσης ZnO με βάση το χαρτί, αναπτύχθηκαν διάφορες πρακτικές ηλεκτρονικές συσκευές [106]. Οι Li et al. (2014) ανέπτυξαν μια πιεζοηλεκτρική επιφάνεια αφής ZnO με βάση το χαρτί, η οποία επιτρέπει στο χρήστη να εισάγει σήμα, μέσω επαφής με τα δάχτυλα, για την επικοινωνία. Η αρχή αντίχτυσης της επιφάνειας αφής από χαρτί είναι η ίδια με αυτή των αισθητήρων καταπόνησης/παραμόρφωσης ZnO με βάση το χαρτί. Οι νανοδομές ZnO αναπτύχθηκαν υδροθερμικά σε χαρτί χρωματογραφίας κυτταρίνης (χαρτί χρωματογραφίας Whatman® 3MM, πάχους 340 μm), ενεργώντας ως πιεζοηλεκτρικά πλήκτρα αφής (Εικόνα 4.6a), τα οποία μπορούν να μετατρέψουν μια δύναμη αφής σε ηλεκτρική έξοδο (Εικόνα 4.6b). Οι συγγραφείς επίσης μελέτησαν συστηματικά τη σχέση της τρέχουσας εξόδου και του μήκους των νανοδομών ZnO, και διαπίστωσαν ότι οι μεγαλύτερες σε μήκος νανοδομές ZnO αποδίδουν μεγαλύτερες εξόδους ρεύματος. Είναι σημαντικό, ως βασική παράμετρος της πρακτικής εφαρμογής, η συσκευή να δείχνει αποδεκτή ανθεκτικότητα, η οποία μπορεί να αντέξει σε 2000 κύκλους συμπίεσης με μόνο μία μικρή υποβάθμιση που εμφανίζεται μετά από 600 φορές συμπίεσης (Εικόνα 4.6d). Η συσκευή παρουσιάζει επίσης έναν συγκρίσιμο χρόνο απόκρισης στην αφή (~200 ms) με τη συσκευή που κατασκευάζεται από συμβατικό υπόστρωμα οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου (~128 ms).



Εικόνα 4.6 Πινακίδιο αφής ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματική άποψη του πλακιδίου αφής ZnO με βάση το χαρτί. (β) Τυπική έξοδος ρεύματος κατά την επανειλημμένη πίεση των δακτύλων. (γ) Επιφάνεια αφής με 10 κουμπιά χαρτιού, η αντίστοιχη λυχνία LED ανάβει με το πάτημα ενός κουμπιού. (δ) Το ρεύμα εξόδου σταθεροποιείται μετά από 600 πιέσεις και χωρίς περαιτέρω υποβάθμιση έως 2000 επαναλαμβανόμενες πιέσεις

Πιο πρόσφατα, αναφέρθηκε ένας αυτοδύναμος αισθητήρας βημάτων που βασίζεται σε νανοδομές ZnO σε υπόστρωμα κοινού χαρτιού συσκευασίας [119]. Η σημαντικότερη συμβολή του αισθητήρα βημάτων ήταν ότι δεν μετρούσε μόνο το σήμα βημάτων εισόδου από την πιεζοηλεκτρική ιδιότητα των ZnO, αλλά συνέλεξε επίσης την ηλεκτρική ενέργεια που μετατράπηκε από τα σήματα βημάτων για να τροφοδοτήσει μια μονάδα ασύρματης μετάδοσης μέσω ενός ενισχυτή. Η ασύρματη μονάδα χρησιμοποιήθηκε για τη διανομή με ένα δίκτυο αισθητήρων και κατέγραψε τον αριθμό των βημάτων (Εικόνα 4.7).

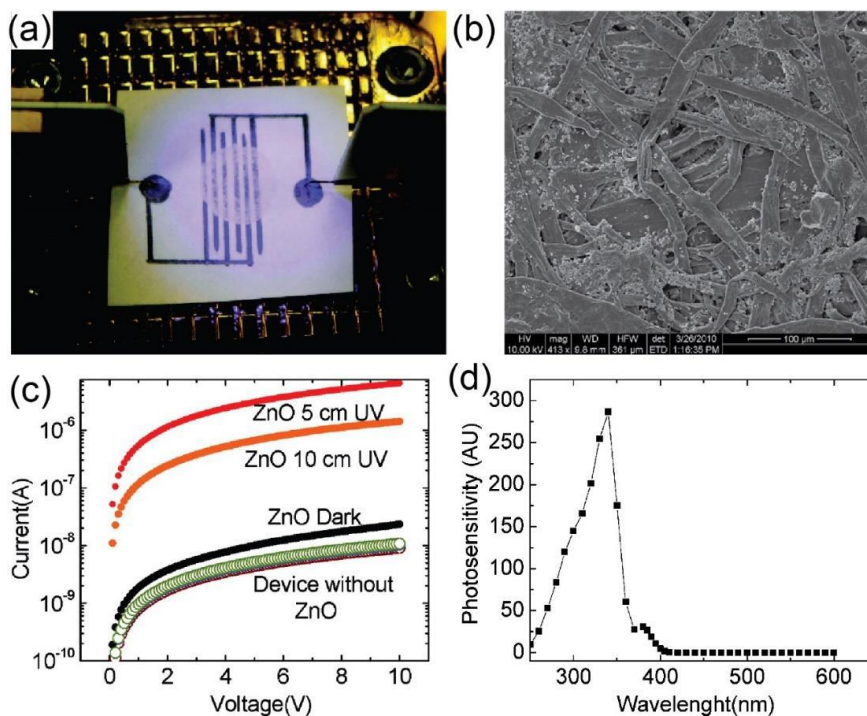


Εικόνα 4.7 Αισθητήρα βημάτων ZnO με βάση το χαρτί. (α) Σχηματική αναπαράσταση του κυκλώματος ενσωματωμένου αισθητήρα βημάτων με ασύρματη επικοινωνία. (β) Φωτογραφία της πειραματικής εγκατάστασης. (γ) Η τάση εξόδου ως συνάρτηση του χρόνου σε βήματα όταν συνδέεται ο ενισχυτής. (δ) Το LED φωτισμού που τροφοδοτείται από ηλεκτρικές ενέργειες που συλλέγουν από τα βήματα.

4.1.3.3 Αισθητήρες υπεριώδους ακτινοβολίας ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού

Το μεγάλο εύρος ζώνης του ZnO (3.4 eV) το καθιστά καλό υποψήφιο για αισθητήρες UV. Το 2010, οι Gimenez & Ya (2011) κατέδειξαν τον πρώτο αισθητήρα ZnO με βάση το χαρτί ικανό να ανιχνεύει και να μετρά το υπεριώδες φως χρησιμοποιώντας το κοινό λευκό χαρτί ως υπόστρωμα. Απλώς εναπόθεσαν εμπορικά διαθέσιμη σκόνη ZnO πάνω στην περιοχή ανίχνευσης που ορίζεται από τα ηλεκτρόδια, με σκοπό την επίτευξη μιας απλής διαδικασίας κατασκευής (όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.8a και b). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.8c, η συσκευή δεν αποκρίθηκε στο υπεριώδες φως χωρίς την προσθήκη νανοδομών ZnO. Η ίδια συσκευή με το ZnO, δείχνει μια αύξηση του ρεύματος κατά 60 φορές αύξηση υπό την παρουσία του υπεριώδους φωτός σε μια απόσταση 10 cm και μια αύξηση κατά 280 φορές σε απόσταση 5 cm. Είναι επίσης σημαντικό ο χαρακτηρισμός της απόκρισης του μήκους κύματος του αισθητήρα υπεριώδους ακτινοβολίας και τα αποτελέσματα (Εικόνα 4.8d) έδειξαν ότι η συσκευή ανταποκρίνεται στο υπεριώδες φως σε μήκη κύματος από ~410 nm και σε χαμηλότερη περιοχή και παρουσιάζει μέγιστη φωτοευαισθησία στα 340 nm. Είναι ενδιαφέρον ότι διαπίστωσαν ότι το ρεύμα της συσκευής με βάση το χαρτί για την ανίχνευση

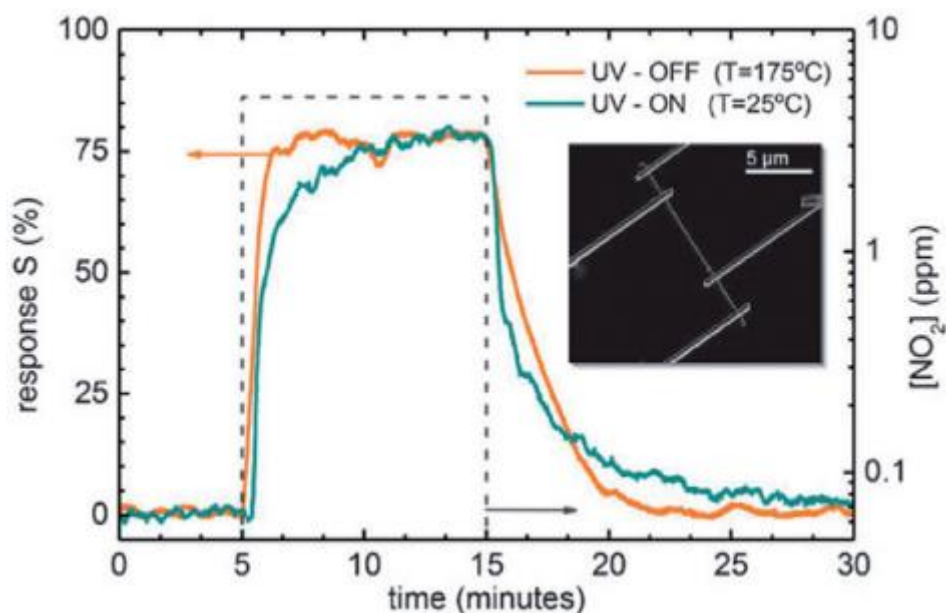
της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν σημαντικά υψηλότερο από το ρεύμα της συσκευής που κατασκευάστηκε σε γυάλινα υποστρώματα. Οι συγγραφείς υποψιάζονται ότι το πορώδες του υποστρώματος του χαρτιού παρέχει καλύτερη εναπόθεση της σκόνης του ZnO.



Εικόνα 4.8 Αισθητήρας υπεριώδους ακτινοβολίας ZnO με βάση το χαρτί. (α) Φωτογραφία κατασκευασμένου αισθητήρα και δοκιμή εγκατάστασης. (β) Εικόνα SEM χαρτιού επικαλυμμένου με ZnO. (γ) ρεύμα εξόδου ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης με ή χωρίς ZnO υπό υπεριώδες φως. (δ) Φωτοευαισθησία σε διαφορετικό μήκος κύματος.

4.1.3.4 Αισθητήρες αερίων σε υπόστρωμα χαρτιού

Το χαρτί είναι πολύ καλός υποψήφιος για εφαρμογές αίσθησης αερίων χάρη στην πορώδη δομή και την τραχιά επιφάνειά του, τα οποία παρέχουν μια μεγάλη συνολική επιφάνεια αντίδρασης σε σχέση με το γυαλί ή με μη πορώδη πλαστικά υποστρώματα. Διάφορα είδη αισθητήρων αερίων έχουν ήδη παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία, όπως αισθητήρες αιθανόλης, υδρόθειου ή διοξειδίου του αζώτου [120], [121], [122] και βασίζονται σε οξειδία μετάλλων [123], νανοσωματίδια [124] ή πολυμερή [125], [126]. Στην Εικόνα 4.9 φαίνεται η απόκριση ενός νανოსύρματος SnO_2 σε περιβάλλον 5ppm διοξειδίου του αζώτου. [120]



Εικόνα 4.9 Σύγκριση της απόκρισης ενός νανოსύρματος SnO_2 σε συνθήκες φωτισμού από υπεριώδη ακτινοβολία και σε θερμοκρασία δωματίου και χωρίς πηγή φωτός στους 175°C σε παλμό 5ppm NO_2 .

(Ενθετο) Εικόνα SEM ενός νανοςύρματος συνδεδεμένου σε διάταξη 4^{ov} ακροδεκτών.

Το χαρτί είναι επίσης ιδανικό για φθηνούς και αναλώσιμους αισθητήρες υγρασίας, χάρη στην ικανότητά του να απορροφά υδατμούς. Παρ' όλ' αυτά, μόνο μερικά σημαντικά παραδείγματα αισθητήρων υγρασίας σε υπόστρωμα χαρτιού μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία. Για παράδειγμα, ένας τυπωμένος αισθητήρας RFID (radio frequency identification) τεχνολογίας chip-less για έλεγχο υγρασίας, παρουσιάστηκε στο [127]. Ένα άλλο παράδειγμα παρουσιάζει έναν αισθητήρα υγρασίας χωρητικού τύπου με διαπλεγμένα ηλεκτρόδια ασημιού τυπωμένα σε υπόστρωμα χαρτιού, ερευνώντας και την επίδραση της απορρόφησης μορίων νερού στη χωρητικότητα και αγωγιμότητα ανακυκλωμένου χαρτιού [128]. Η ικανότητα του χαρτιού να απορροφάει υγρασία εξαρτάται κατά πολύ από τη διαδικασία κατασκευής, καθώς είναι η διαδικασία αυτή που επηρεάζει τη μορφολογία των κυτταρικών ινών στην επιφάνεια του χαρτιού.

Αν και το χαρτί είναι ένας πολλά υποσχόμενος υποψήφιος για την αίσθηση υγρασίας, η χρήση του για αισθητήρες και άλλων αερίων είναι πολύ πιθανό να περιορίζεται λόγω της ίδιας αυτής επίδρασης, επηρεάζοντας την επιλεκτικότητα και την απόδοση του αισθητήρα. Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση μεθόδων βελτίωσης της επιφανειακής

υδροφοβικότητας του χαρτιού, όπως η κατάλυση μέσω laser με σκοπό την τροποποίηση της μορφολογίας της επιφάνειας και/ή την αλλαγή της ενέργειας επιφάνειας [129] και ο πολυμερισμός με τη βοήθεια πλάσματος για τη δημιουργία υδροφοβικών αλυσίδων πολυμερών στην επιφάνεια του χαρτιού [130]. Άλλα ενδιαφέροντα παραδείγματα περιλαμβάνουν την δυνατότητα βελτίωσης της επιφανειακής υδροφοβικότητας με τη χρήση επίστρωσης οργανικών ή μη οργανικών νανοσωματιδίων. [131], [132]. Επιπλέον, μια ενδιαφέρουσα τεχνική έχει προταθεί στο [133], η οποία περιγράφει μια διαδικασία επικάλυψης με σκοπό τη μείωση της επίδρασης της υγρασίας σε ηλεκτρονικές διατάξεις βασισμένες στο χαρτί. Αν και αυτή η διαδικασία είναι αποτελεσματική, απαιτεί έναν συγκεκριμένο τύπο χαρτιού, περισσότερο χρόνο και είναι πιο ακριβή.

Με αυτό το σκεπτικό εξετάστηκε μια μεθοδολογία, βασισμένη στην χρήση σχηματισμών νανοσωματιδίων για βελτίωση επιθυμητών χαρακτηριστικών, ως πιθανή οδός για την αδρανοποίηση του υποστρώματος χαρτιού ως προς την υγρασία. Η προσέγγιση αυτής της μεθοδολογίας βασίστηκε μερικώς σε μια πρότερη εργασία, η οποία έκανε χρήση διαλυμάτων sol-gel με αιωρούμενα νανοσωμάτια ZnO σε μια προσπάθεια να ελεγχθούν οι σχετικές με την υγρασία παράμετροι σε επιφάνειες ξύλου. [134].

4.2 Πειραματικό μέρος - κατασκευή αισθητήρων χαρτιού

4.2.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων

Το δημοφιλέστερο είδος χαρτιού που χρησιμοποιείται στην τεχνολογία αισθητήρων είναι το χαρτί χρωματογραφίας Whatman n.1⁹. Για τις ακόλουθες πειραματικές διαδικασίες όμως, θα χρησιμοποιηθούν δύο άλλα είδη υποστρώματος χαρτιού: ένα απλό φωτοαντιγραφικό χαρτί με 80gsm (g/m^2) και ένα δεύτερο, πιο στιλπνό, φωτογραφικής χρήσης χαρτί, στα 200gsm.

Τα διαπλεγμένα ηλεκτρόδια, σε αντίθεση με την συνήθη διαδικασία παρασκευής διατάξεων πυριτίου, σχηματίστηκαν με την εξής οικονομική και γρήγορη μέθοδο: αρχικά έγινε η κοπή του χαρτιού σε ορθογώνια κομμάτια διαστάσεων $3 \times 2 \text{ cm}^2$ και στη συνέχεια στα κομμάτια

⁹ Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Germany

αυτά πραγματοποιήθηκε εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος Au/Cr (100nm/10nm) με τη μέθοδο του θρυμματισμού (sputtering), χωρίς πρότερη επεξεργασία, με καλά χαρακτηριστικά προσκόλλησης.

Η σχεδίαση των ηλεκτροδίων έγινε απευθείας στο στρώμα αυτό με κατάλυση μέσω λέιζερ (laser ablation), χρησιμοποιώντας λέιζερ βραχέως παλμού¹⁰. Η διαδικασία βελτιστοποιήθηκε με την τροποποίηση των τιμών του ρεύματος σε σταθερή και σχετικά χαμηλή ταχύτητα μεγέθυνσης (raster) στα 80mm/s και την επιλογή κατάλληλης συχνότητας στα 65kHz. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν ηλεκτρόδια υψηλής ακρίβειας χωρίς να καταστραφεί το υπόστρωμα χαρτιού.

4.2.2 Ανάπτυξη νανοδομών ZnO

Η δημιουργία μονοδιάστατων νανοδομών βασισμένων σε ZnO έχει επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές, όπως η ηλεκτροεναπόθεση [135], η υδροθερμική μέθοδος [136], η μέθοδος *sol-gel* [137], η πυρόλυση [138] και η εμπορική μέθοδος [139]. Η μέθοδος *sol-gel*, η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη, προσφέρει καλή ομοιογένεια, χαμηλές θερμοκρασίες, επικάλυψη σε μεγάλη επιφάνεια, μικρό κόστος και επιτρέπει τον έλεγχο της σύστασης του διαλύματος.

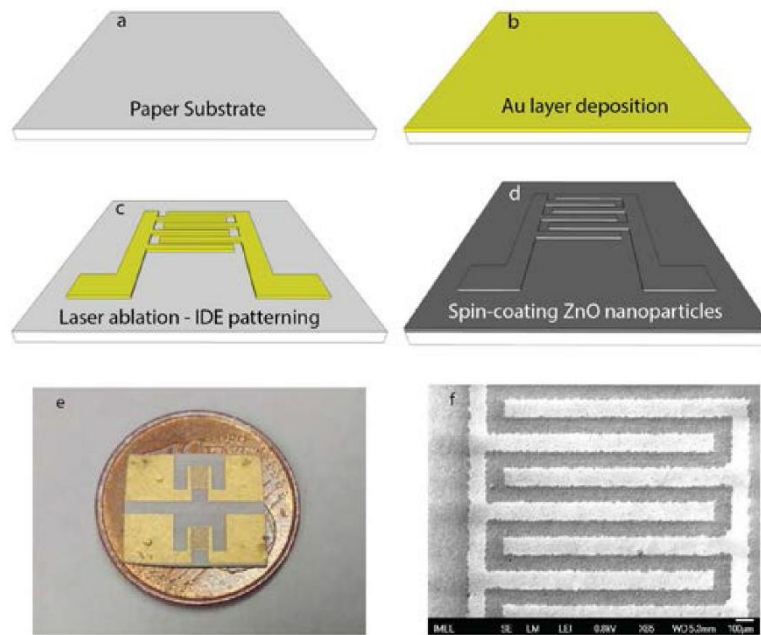
Όπως και με τις διατάξεις πυριτίου, θα χρησιμοποιήσουμε διάλυμα αιθανόλης¹¹, με τη διαλυόμενη ουσία να είναι και πάλι το Zinc Acetate Dihydrate¹². Η περιεκτικότητα επιλέχθηκε στα C=40mM, ενώ η εναπόθεση έγινε με επιστρώσεις *spin coating* με αριθμό επαναλήψεων από ένα έως δέκα. Μετά από κάθε επίστρωση τα δείγματα υπέστησαν θερμική ανόπτηση στους 100 °C για 10 λεπτά, έτσι ώστε τα νανοσωματίδια να προσκολληθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο και για να απομακρυνθούν και τυχόν εναπομείναντα ίχνη του διαλύτη. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε έτσι ώστε να αποφευχθούν παραμορφώσεις των ηλεκτροδίων και του υποστρώματος χαρτιού.

Η συνολική διαδικασία παρασκευής φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (Εικόνα 4.10):

¹⁰ Nd:YAG-1064 nm, RoFin-Sinar LaserGmbH, Hamburg, Germany

¹¹ C₂H₆O Carlo Erba Reagents/4146072/99.5%

¹² Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Merck/1.08802.0250/≥99.5%



Εικόνα 4.10 Διαδικασία παρασκευής ηλεκτροδίων: (α) υπόστρωμα χαρτιού (β) εναπόθεση στρώματος Au (γ) σχεδίαση ηλεκτροδίων μέσω μικρομηχανικής laser (δ) εναπόθεση ZnO και δημιουργία στρώματος νανοσωματιδίων (ε) φωτογραφία της τελικής διάταξης (2 αισθητήρες σε κέρμα των 5 λεπτών (f) εικόνα SEM του τελικού υμενίου ZnO

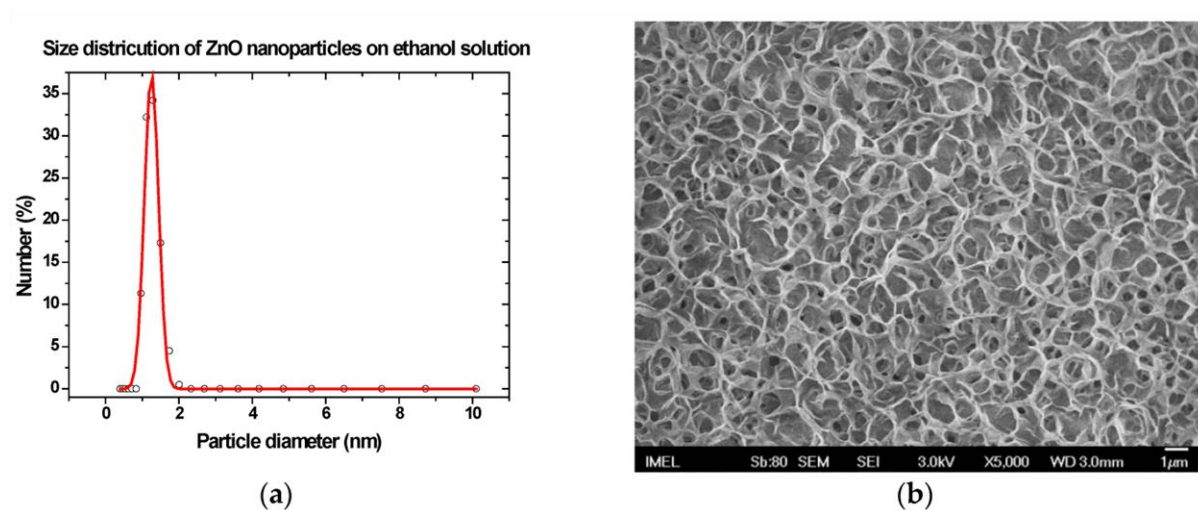
4.3 Χαρακτηρισμός των διατάξεων

4.3.1 Διερεύνηση της μορφολογίας των υμενίων ZnO στο χαρτί

Πριν από την εναπόθεσή τους, το μέγεθος των νανοσωματιδίων μετρήθηκε με τη χρήση του Zetasizer Nano ZS¹³ και η κατανομή τους φαίνεται στην *Εικόνα 4.11a*. Η διαδικασία sol-gel περιλαμβάνει υδρόλυση, συμπύκνωση και πολυμερισμό μονομερών, ανάπτυξη σωματιδίων και συσσώρευση. Μετά την πυρήνωση και την ανάπτυξη, το μέσο μέγεθος του σωματιδίου μπορεί να αλλάξει λόγω γήρανσης, κάτι που οδηγεί σε μη συστηματικές συσσωρεύσεις, σχηματισμό μεγάλων μονοδιάχυτων νανοσωματιδίων, συμπαγή ή πορώδη πολυκρυσταλλικά σωματίδια μεγέθους μm, σφαίρες ή ν-εδρικά σωματίδια.

¹³ Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK

Προκειμένου να εξεταστεί εάν η διαδοχική επίστρωση του sol-gel οδηγεί στη δημιουργία ομοιόμορφου υμενίου, έγινε εναπόθεση ZnO νανοσωματίων σε ένα δισκίο πυριτίου με ID ηλεκτρόδια, υπό τις ίδιες συνθήκες (40mM συγκέντρωση, 10 λεπτά θερμικής ανόπτησης στους 100 °C μετά από κάθε επίστρωση). Η εικόνα SEM του επακόλουθου υμενίου (Εικόνα 4.11b) δείχνει ότι σχηματίζεται ένα πορώδες στρώμα, ακόμα και στη λεία και στερεή επιφάνεια του πυριτίου. Αυτό υποδεικνύει ότι για τις επιλεγμένες συνθήκες του spin-coating, η ομοιογένεια του υμενίου και η δομική μορφολογία στο χαρτί ίσως να εξαρτάται από την τραχύτητα της επιφάνειας.



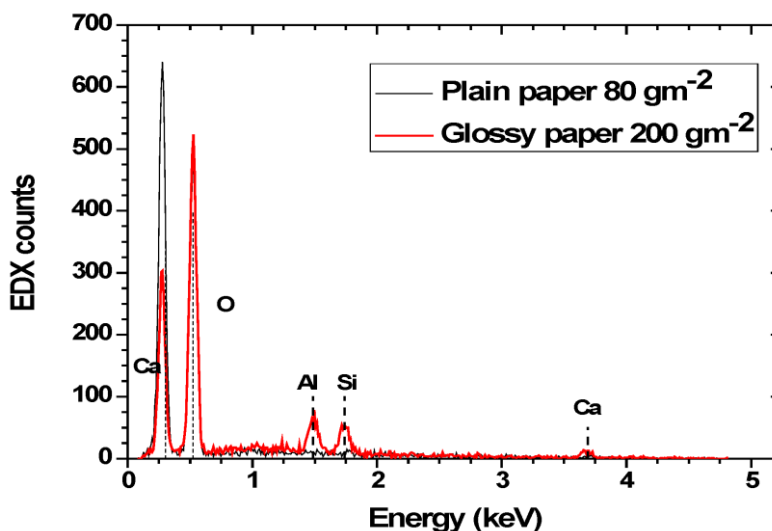
Εικόνα 4.11 (a) Κατανομή μεγέθους των εναιωρούμενων νανοσωματιδίων ZnO σε sol-gel (b) εικόνα SEM ενός δείγματος πυριτίου με IDEs στο οποίο έχουν γίνει 15 επιστρώσεις σωμάτων ZnO από sol-gel 40mM

4.3.2 Δομικά χαρακτηριστικά μη επικαλυπτόμενων διατάξεων

Η επίδραση της υγρασίας στο χαρτί εξαρτάται κατά πολύ από την μορφολογία και σύνθεση της επιφάνειας, τα οποία με τη σειρά τους εξαρτώνται από την διαδικασία παρασκευής. Επομένως χρειάζεται ένας χαρακτηρισμός της δομής και των δύο τύπων χαρτιού έτσι ώστε να κατανοηθεί η συμπεριφορά του χαρτιού σε ελεγχόμενα επίπεδα υγρασίας.

Προκειμένου να αναλυθεί η σύνθεση των διαφόρων χαρτιών, έγινε χρήση φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Στην

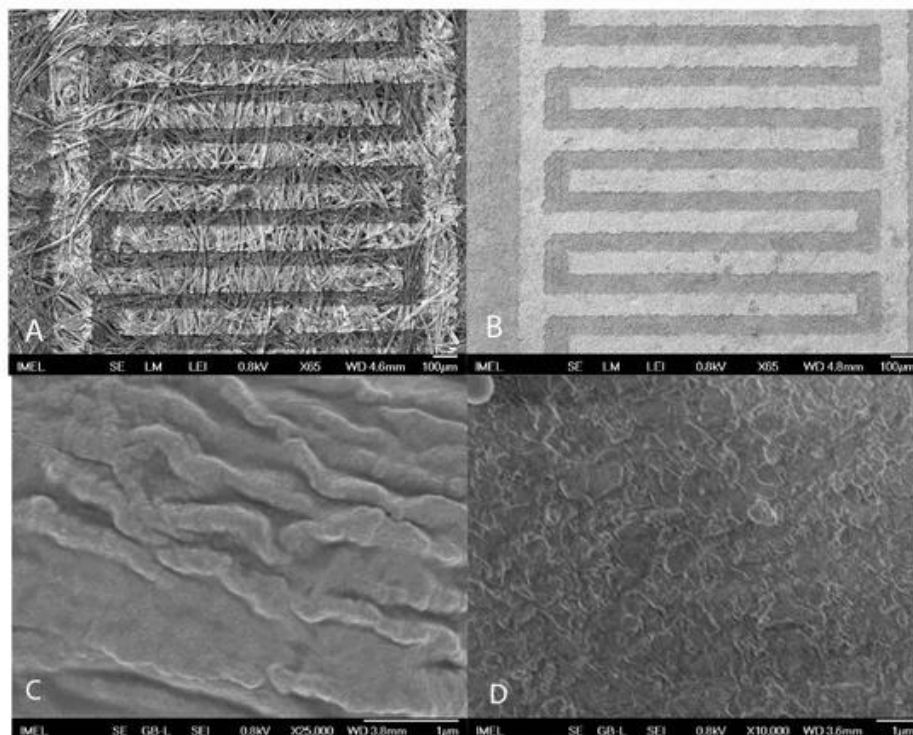
Εικόνα 4.12 φαίνεται το φάσμα του κανονικού και του στιλπνού χαρτιού, όπου αναγνωρίζεται η παρουσία ασβεστίου και οξυγόνου. Η ύπαρξη αυτών των στοιχείων οφείλεται στο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) το οποίο εισάγεται στον χαρτοπολτό κατά τη διάρκεια της παρασκευής με σκοπό να γεμίσει τους πόρους της μήτρας κυτταρίνης και να βελτιώσει την ποιότητα του χαρτιού, ιδιαίτερα την διάχυση του φωτός, την απορρόφηση του μελανιού, στιλπνότητα της επιφάνειας.



Εικόνα 4.12 Φάσματα EDX απλού (80gsm) και στιλπνού (200gsm) χαρτιού

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για το στιλπνό χαρτί, αλλά σε αυτή την περίπτωση υπήρξαν επιπλέον και κορυφές πυριτίου και αλουμινίου. Αν και οι ακριβείς συνθήκες παραγωγής των χαρτιών δεν είναι γνωστές, η παρουσία των Si και Al δεν είναι ασυνήθης, καθώς μπορεί να αποδοθεί σε κατασκευαστικές επιλογές για την βελτίωση της ποιότητας και των χαρακτηριστικών του χαρτιού. Προσθετικά ξηρής αντοχής ή παράγοντες ξηρής ενδυνάμωσης είναι χημικά τα οποία βελτιώνουν την αντοχή του χαρτιού υπό κανονικές συνθήκες. Ειδικότερα, βελτιώνουν την αντοχή συμπίεσης, ρήξης, εφελκυστικής ρήξης και αποστρωματοποίησης του χαρτιού. Κάποια τυπικά χημικά τα οποία χρησιμοποιούνται είναι το κατιονικό άμυλο και παράγωγα πολυακρυλαμιδίου (PAM). Αυτές οι ουσίες δρουν δεσμεύοντας τις ίνες, συχνά με τη βοήθεια ιόντων αλουμινίου στα φύλλα του χαρτιού. Επιπλέον, το πυρίτιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή χαρτιού, κάτι που μπορεί να εξηγήσει την παρουσία του στο φάσμα EDX.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός SEM και στα δύο υποστρώματα χαρτιού, έτσι ώστε να διερευνηθούν διαφορές στη μορφολογία τους (Εικόνα 4.13):



Εικόνα 4.13 Εικόνες SEM των (a) χαρτιού 80gsm και (b) χαρτιού 200gsm. Οι (c) και (d) είναι υψηλότερες μεγεθύνσεις του κάθε αντίστοιχου υμενίου.

Παρατηρούμε ότι οι ίνες τις κυτταρίνης που σχηματίζουν τη δομή του χαρτιού αναγνωρίζονται άμεσα στις διατάξεις με υπόστρωμα απλού χαρτιού 80gsm, υποδεικνύοντας μία τραχιά και πορώδη μορφολογία επιφάνειας, ενώ το χαρτί των 200gsm παρουσιάζει μια πιο λεία επιφάνεια και φαίνεται πιο συμπαγές.

4.4 Μετρήσεις

4.4.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη είναι η ίδια με την διάταξη για μέτρηση υγρασίας σε αισθητήρες πυριτίου (3.3.1β). Το φέρον αέριο στην περίπτωση αυτή είναι το άζωτο. Η ανταπόκριση των

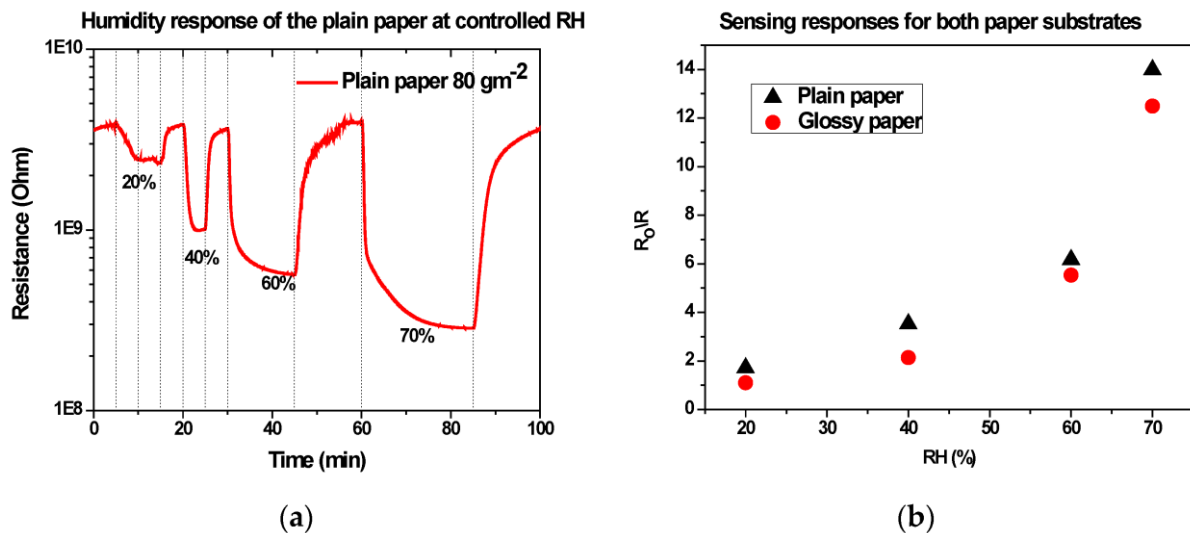
αισθητήρων στη σχετική υγρασία καταγράφηκε μετρώντας την αλλαγή της αντίστασης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4.2 Μετρήσεις υγρασίας σε μη επικαλυπτόμενες διατάξεις

Ανάλογα με τη δομή της επιφάνειας, το χαρτί έχει την εγγενή ιδιότητα να απορροφάει μόρια νερού, με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι ηλεκτρικές του ιδιότητες. Επομένως, πρέπει να διερευνήσουμε την επίδραση της υγρασίας στο απλό και στο στιλπνό χαρτί χωρίς να έχει γίνει κάποια εναπόθεση.

Στην *Εικόνα 4.14a* βλέπουμε την αλλαγή της αντίστασης στο μη επικαλυπτόμενο χαρτί των 80gsm σε ελεγχόμενα επίπεδα σχετικής υγρασίας (rH) από 20% έως 70%. Παρατηρούμε ότι η αντίσταση του χαρτιού μειώνεται όσο αυξάνεται η υγρασία.

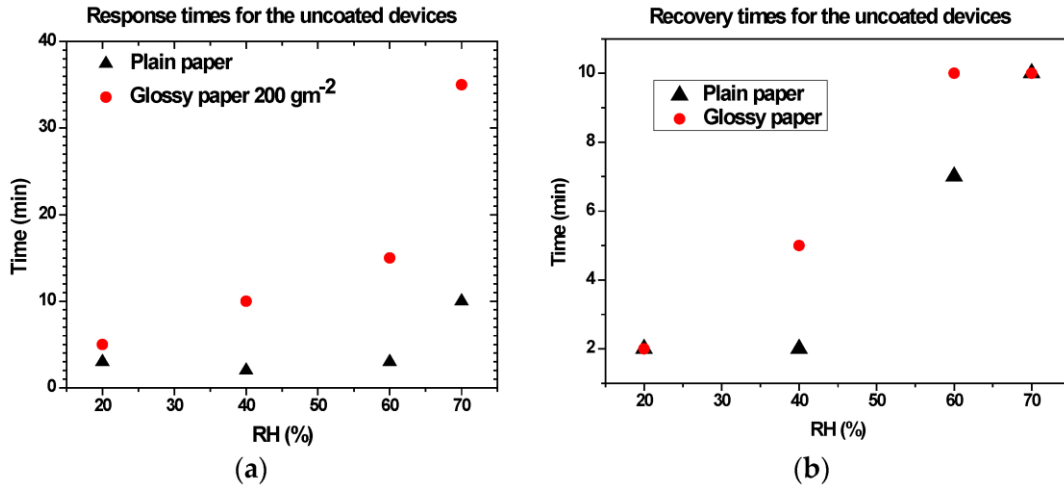
Στην *Εικόνα 4.14b* βλέπουμε την απόκριση των αισθητήρων και των δύο τύπων χαρτιών, υπολογισμένη ως τον λόγο R_0/R , με R_0 η αντίσταση σε ουδέτερο περιβάλλον, σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας. Παρατηρούμε ότι το απλό χαρτί παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκριση απ' ό,τι το στιλπνό.



Εικόνα 4.14 (a) Αλλαγή της αντίστασης του απλού χαρτιού σε περιβάλλον υγρασίας 20% έως 70% (b) απόκριση και των δύο τύπων χαρτιού σε συνάρτηση της υγρασίας

Όντως, ένα χαρτί με πορώδη και τραχιά επιφάνεια είναι πιο επιρρεπές στην απορρόφηση μορίων νερού από ένα στιλπνό, αφού το εμβαδόν επιφάνειας του είναι μεγαλύτερο. Στην πραγματικότητα, σε μία μέση σχετική υγρασία (40%), η διάχυση των υδρατμών βαθύτερα στον όγκο του νερού, γίνεται μέσω του δικτύου διακένων αέρος μεταξύ των ινών της κυτταρίνης. Καθώς το νερό προχωράει μέσα από τη στοίβα, ένα μέρος προσροφάται στην επιφάνεια των ινών, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης του νερού. Οι ίνες κυτταρίνης απορροφούν και ελευθερώνουν νερό στο τριχοειδές διάκενο αέρα δίπλα τους, με ελάχιστη ή καθόλου μετάδοση μορίων νερού μεταξύ τους. Έτσι, η κάθε περεταίρω κίνηση του νερού γίνεται σχεδόν αποκλειστικά μέσω των διακένων αέρα. Η απορρόφηση προκαλεί την μείωση της αντίστασης του χαρτιού, όπως μετράται μέσω των ID ηλεκτροδίων. Σε υψηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των μορίων του νερού στη υγρή ίνα κυτταρίνης δημιουργώντας ιόντα H^+ και OH^- . Έτσι, υπάρχει ροή ρεύματος λόγω ιοντικής αγωγιμότητας, η οποία οδηγεί σε υψηλότερη απόκριση και στους δύο τύπους χαρτιών.

Η εξάρτηση της αντίστασης από την διάχυση του νερού μέσα από την πορώδη δομή του χαρτιού φαίνεται και από την διαφορά στους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς μεταξύ των δύο τύπων χαρτιών. Στην *Εικόνα 4.15a* βλέπουμε τους χρόνους απόκρισης των μη επικαλυπτόμενων διατάξεων χαρτιού, με τον χρόνο απόκρισης να ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ο αισθητήρας το 90% της τελικής σταθερής του τιμής. Παρατηρούμε ότι ο χρόνος απόκρισης του απλού χαρτιού είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν του στιλπνού, κάτι που μπορεί να εξηγηθεί από τις διαφορές στην δομή και στο πορώδες μεταξύ των δύο τύπων χαρτιών, εξαιτίας των διαφορετικών μεθόδων παρασκευής.



Εικόνα 4.15 (α) χρόνος απόκρισης και (β) χρόνος επαναφοράς για μη επικαλυπτόμενες διατάξεις για το απλό (τρίγωνα) και το στιλπνό (κύκλοι) χαρτί.

Γενικά, μια τραχιά και πορώδης επιφάνεια είναι περισσότερο ικανή να απορροφάει νερό από μια λεία, το οποίο οδηγεί σε γρηγορότερους χρόνους απόκρισης. Ο χρόνος επαναφοράς ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με τον χρόνο απόκρισης, με το απλό χαρτί να έχει πιο γρήγορη αποβολή της υγρασίας μέχρι το 60% rH, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.15b. Ο πιο αργός χρόνος επαναφοράς σε υψηλότερα rH μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία υψηλότερης μερικής πίεσης των υδρατμών κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος χαρτιού όταν επανέρχεται στην αρχική κατάσταση μέσω της ελευθέρωσης μορίων νερού.

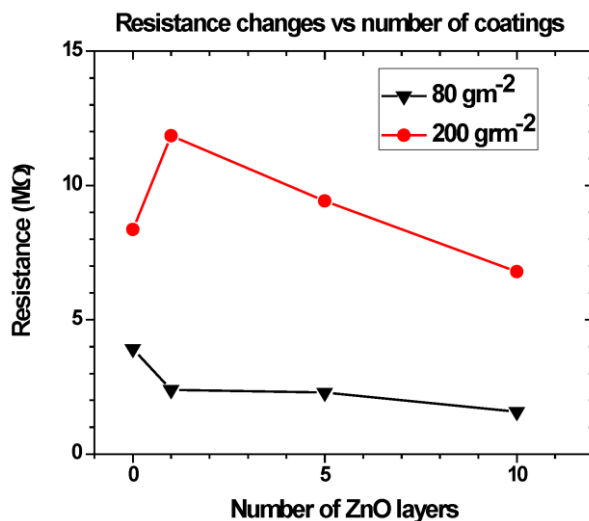
Η απόδοση ανίχνευσης υγρασίας των δύο υποστρωμάτων σε σχέση με τους χρόνους απόκρισης/επαναφοράς και της ευαισθησίας συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1 και συγκρίνονται με αποτελέσματα κάποιων άλλων μελετών σε υπόστρωμα χαρτιού. Παρατηρούμε ότι το πορώδες χαρτί, ακόμα και χωρίς κάποια επιπλέον πρόσθεση λειτουργικότητας, παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στο εύρος υγρασίας 0 με 70%. Σε αντίθεση με άλλες μελέτες που χρησιμοποιούν υπόστρωμα χαρτιού, στην παρούσα περίπτωση δεν χρησιμοποιείται κάποιο επιπλέον υλικό για βελτίωση των χαρακτηριστικών ανίχνευσης.

Αναφορά	Έτος	Υλικό ανίχνευσης	Ελάχιστο rH (%)	Χρόνος απόκρισης/επαναφοράς
[140]	2011	Πολυπυρρόλη	40	418s/418s
[141]	2012	Νανοσωλήνες άνθρακα	20	6s/120s
[142]	2014	Οξείδιο αλουμινίου	25	/
[143]	2015	PVA	50	/
[128]	2015	Χαρτί	30	4min/6min
[144]	2016	Χαρτί 80gsm	20	1min/2-10min
[144]	2016	Χαρτί 200gsm	40	10min/8min

Πίνακας 4.1 Απόδοση ανίχνευσης υγρασίας διάφορων αισθητήρων κατασκευασμένων σε υπόστρωμα χαρτιού

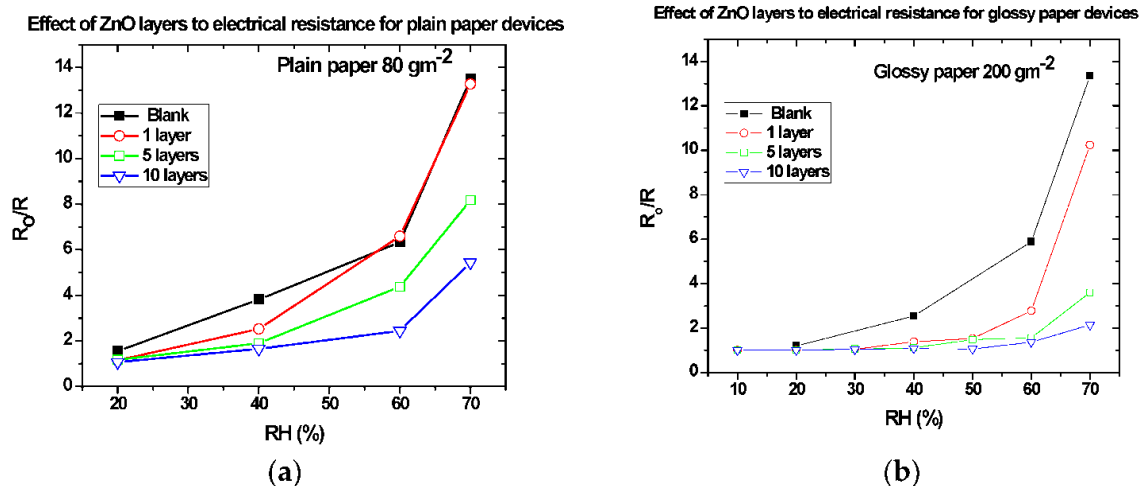
4.4.3 Μετρήσεις διατάξεων με υμένια ZnO

Αρχικά, στις διατάξεις που είναι καλυμμένες με υμένια από νανοσωματίδια ZnO, παρατηρούμε ότι η αντίσταση μειώνεται, και για τους δύο τύπους χαρτιού, καθώς ο αριθμός των διαδοχικών στρωμάτων επικάλυψης αυξάνεται. Για το απλό χαρτί παρατηρήθηκε μείωση της αντίστασης κατά 30%, από τα 1.96MΩ στα 1.55MΩ, μετά από 10 στρώματα εναπόθεσης sol-gel 40mM, ενώ η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο λείο χαρτί, εκτός από την πρώτη εναπόθεση. Μετά την επιστροφή ενός στρώματος ZnO, η αντίσταση αυξήθηκε σε σχέση με τη μη επικαλυπτόμενη διάταξη. Η επακόλουθη εναπόθεση στρωμάτων οδήγησε σε ακόμα χαμηλότερη αντίσταση, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.16*. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική τραχύτητα επιφάνειας και διαδικασία παρασκευής των δύο τύπων χαρτιού.



Εικόνα 4.16 Αλλαγή στην αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων σε συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων ZnO που εναποτέθηκαν και στους δύο τύπους χαρτιού.

Στην Εικόνα 4.17 βλέπουμε τον λόγο της αντίστασης (R_0/R) των δύο χαρτιών σε συνάρτηση της υγρασίας (rH), μετά από κάθε στρώμα ZnO που εναποτέθηκε. Παρατηρούμε ότι η απόκριση των διατάξεων σε περιβάλλον υγρασίας μειώνεται με την αύξηση των επιστρώσεων. Μετά από πέντε επιστρώσεις, η επίδραση της υγρασίας στο χαρτί έχει μειωθεί σημαντικά. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι το στρώμα του ZnO, τουλάχιστον με αυτές τις πειραματικές συνθήκες, λειτουργεί σαν ένα στρώμα ουδετεροποίησης ως προς την υγρασία, εμποδίζοντας την αλληλεπίδραση των μορίων νερού με τις ίνες κυτταρίνης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερά χρονικά τμήματα (30min) για κάθε ποσοστό rH, όπου η ουδετεροποίηση της κάθε διάταξης παραμένει σταθερή για τη διάρκεια της κάθε μέτρησης.



Εικόνα 4.17 Αλλαγές στην αντίσταση για (a) το χαρτί των 80gsm επιστρωμένο με 1 (κενοί κύκλοι), 5 (κενά τετράγωνα) και 10 (κενά τρίγωνα) στρώματα ZnO σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας και (b) παρόμοια στο χαρτί των 200gsm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σταθερά χρονικά τμήματα των 30 λεπτών.

Στην περίπτωση του λείου χαρτιού (Εικόνα 4.17b), η μείωση είναι σημαντικότερη από αυτήν που παρατηρήθηκε στο χαρτί των 80gsm και έχει ως αποτέλεσμα την σχεδόν απόλυτη ουδετεροποίηση του χαρτιού μετά από 10 στρώματα εναπόθεσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διαφορετική μορφολογία και διαδικασία παρασκευής των δύο τύπων χαρτιού, όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM (Εικόνα 4.13) των δύο τύπων. Όντως, τα νανοσωματίδια του ZnO απορροφούνται από το περισσότερο πορώδες απλό χαρτί, κάνοντας πιο δύσκολη δημιουργία ενός ομοιόμορφου και στέρεου στρώματος ZnO στην επιφάνεια του χαρτιού. Αντίθετα, μια πιο στιλπνή επιφάνεια βοηθάει στο σχηματισμό ενός τέτοιου υμενίου, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ουδετεροποίηση ως προς την υγρασία.

Οι δύο κύριοι παράγοντες που ελέγχουν την ευαισθησία ως προς την υγρασία είναι το πορώδες και το εμβαδόν επιφάνειας. Εξαιτίας της ινώδους δομής του χαρτιού, ένα στρώμα από νανοσωματίδια ZnO δεν είναι αρκετό για να δημιουργήσει ένα στέρεο υμένιο στην επιφάνεια του χαρτιού, επομένως η μετρούμενη απόκριση είναι παρόμοια με αυτήν σε μη επικαλυπτόμενες διατάξεις. Καθώς ο αριθμός των επιπέδων επικάλυψης αυξάνεται, όλο και περισσότερο ZnO εναποτίθεται και στην επιφάνεια και εντός του σώματος του χαρτιού, με αποτέλεσμα λιγότερες ίνες να έρχονται σε επαφή με μόρια νερού, καθώς τα νανοσωματίδια ZnO εμποδίζουν τις περισσότερες από αυτές. Οι ίνες κυτταρίνης σταδιακά επικαλύπτονται

τελείως, τα διάκενα αέρα μεταξύ τους γεμίζουν, κάτι που οδηγεί στην ουδετεροποίηση του χαρτιού ως προς την υγρασία, όπως επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες αλλαγές στην αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Αν και ένας σημαντικός παράγοντας για τις ηλεκτρονικές διατάξεις βασισμένες στο χαρτί είναι η μακροχρόνια επίδραση της υγρασίας, δεν λήφθηκε υπόψη σε αυτές τις μελέτες, καθώς ο σκοπός ήταν να παραχθούν οικονομικοί και σχετικά αναλώσιμοι αισθητήρες. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα μελετήθηκε με έναν έμμεσο τρόπο: Όλοι οι παρασκευασμένοι αισθητήρες ελέγχθηκαν διεξοδικά σε μια περίοδο 6 μηνών από την παρασκευή τους και σε αρκετές περιπτώσεις οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν μετά από μερικούς μήνες, με μικρή μόνο μεταβολή στα αποτελέσματα. Επιπλέον, καινούριοι αισθητήρες που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά.

4.5 Συμπεράσματα

Δύο τύποι χαρτιού, απλό και στιλπνό χαρτί εξετάστηκαν για να μελετηθεί η επίδραση της υγρασίας στις διατάξεις ναναδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού. Παρατηρήθηκε ότι η μορφολογία και η σύνθεση της επιφάνειας του χαρτιού παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίσταση του χαρτιού και κατ' επέκταση της διάταξης ZnO στην υγρασία. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα παρακάτω:

Με βάση τη φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX), το φάσμα του κανονικού και του στιλπνού χαρτιού εμφάνισε ασβέστιο και οξυγόνο, που οφείλονται στο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) με το οποίο γίνεται η σύνθεση των διαφόρων χαρτιών. Στο στιλπνό χαρτί παρατηρήθηκαν κορυφές πυριτίου και αλουμινίου που αποδίδονται σε κατασκευαστικές επιλογές για την βελτίωση της ποιότητας και των χαρακτηριστικών του χαρτιού.

Σύμφωνα με την ανάλυση των εικόνων SEM, η μορφολογία του απλού χαρτιού χαρακτηρίζεται μία τραχιά και πορώδη επιφάνεια, ενώ του στιλπνού χαρτιού από μία λεία επιφάνεια. Ο τύπος του χαρτιού επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της υγρασίας και συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση του χαρτιού μειώνεται όσο αυξάνεται η

υγρασία. Το απλό χαρτί εμφάνισε μεγαλύτερη απόκριση ανίχνευσης της υγρασίας σε σχέση με το στιλπνό επιβεβαιώνοντας ότι ένα χαρτί με πορώδη και τραχιά επιφάνεια είναι πιο επιρρεπές στην απορρόφηση μορίων νερού και επομένως στη μείωση της αντίστασης από ένα στιλπνό.

Το απλό χαρτί εμφάνισε γρηγορότερους χρόνους απόκρισης και επαναφοράς σε σχέση με το στιλπνό καθώς μια τραχιά και πορώδης επιφάνεια έχει μεγαλύτερη ικανότητα να απορροφήσει νερό από ότι μια λεία επιφάνεια.

Στις διατάξεις ναναδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση μειώνεται, και για τους δύο τύπους χαρτιού με την αύξηση του αριθμού των διαδοχικών στρωμάτων επικάλυψης με ZnO. Επιπλέον, στο στιλπνό χαρτί παρατηρήθηκε αύξηση της αντίστασης μετά από την πρώτη επίστρωση ενός στρώματος ZnO και στη συνέχεια η αντίσταση μειώθηκε. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική μορφολογία της επιφάνειας του χαρτιού.

Η υγρασία επηρέασε τις διατάξεις ναναδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού και για τους δύο τύπους χαρτιού που εξετάστηκαν και συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η απόκριση των διατάξεων σε περιβάλλον υγρασίας μειώθηκε με την αύξηση των επιστρώσεων ZnO.

Η μείωση της αντίστασης παρουσία της υγρασίας ήταν σημαντικότερη στην περίπτωση εφαρμογής του στιλπνού χαρτιού και παρατηρήθηκε σχεδόν απόλυτη ουδετεροποίηση του χαρτιού μετά από 10 στρώματα εναπόθεσης γεγονός που οφείλεται στη μορφολογία της επιφάνειας.

Περεταίρω έρευνα μπορεί να επικεντρωθεί σε αισθητήρες πτητικών οργανικών στοιχείων όπως ή αιθανόλη, καθώς και η απόκριση και η επιλεκτικότητα σε αυτών των αδρανοποιημένων σε υγρασία αισθητήρων ZnO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5.1 Συμπεράσματα

Η νανοτεχνολογία με τα εργαλεία της νέα δομικά υλικά που θεωρούνται ιδιαίτερα ελπιδοφόρα για την ανάπτυξη νέων αισθητήρων αερίων που θα διαθέτουν επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ακόμα η νανοτεχνολογία βοηθά τους ερευνητές να κατανοήσουν βαθύτερα τον μηχανισμό αντίχενωσης σε ατομικό επίπεδο οδηγώντας στην περαιτέρω ταχεία πρόοδο αυτού του πεδίου.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον έρευνας και ανάπτυξης υλικών με βάση το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), που περιλαμβάνει από τη σύνθεσή τους έως προηγμένες εφαρμογές σε συσκευές. Οι νανοδομές ZnO διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια με πορώδη δομή και διευκολύνουν πολλαπλές φυσικές και χημικές διεργασίες. Επιπλέον, το ZnO μπορεί και κληρονομεί της εξαιρετικές ιδιότητές του στην νανοδομή και μπορεί να παράγει και νέες ιδιότητες λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανο-δομικών στοιχείων. Για αυτό το λόγο, οι νανοδομές ZnO χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση στην προηγμένη τεχνολογία των αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλων, στο μηχανισμό λειτουργίας των αισθητήρων, στις μεθόδους κατασκευής τους με τη χρήση της νανοτεχνολογίας (συγκαταβύθιση, μικρογαλακτώματα, υδροθερμική, sol-gel, φυσική, χημική και ηλεκτροχημική εναπόθεση), καθώς και στις νέες εφαρμογές τους σε διάφορους τομείς. Στην συνέχεια έγινε περιγραφή του σχεδιασμού και της ανάπτυξης αισθητήρων νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου με την υδροθερμική μέθοδο και η νόθευσή τους με λίθιο. Ακολούθησε η ανάπτυξη των αισθητήρων νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού και ο χαρακτηρισμός των δομών αυτών.

Η ανάπτυξη αισθητήρων νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου εκτελέστηκε με επιτυχία μέσω της υδροθερμικής μεθόδου/μεθόδου sol-gel. Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των νανοδομών μέσω SEM, επιβεβαιώθηκε η εξαγωνική μορφή των νανοραβδίων του ZnO, καθώς και η νανοδομή τους, με τη διάμετρο των ραβδίων να κυμαίνεται μεταξύ ~60-120 nm. Στην περίπτωση σχηματισμού των νανοραβδίων ZnO με τη μέθοδο growth παρατηρήθηκε

ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του εξαϋδρικού νιτρικού ψευδαργύρου (zinc nitrate hexahydrate) στο διάλυμα, η πυκνότητα των ραβδίων στο δείγμα καθώς και η ύπαρξη συνένωσης μεταξύ τους ήταν μεγαλύτερη, δημιουργώντας ένα πιο συμπαγές στρώμα. Σε περιβάλλον υγρασίας, ο αισθητήρας νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου ανταποκρίνεται ανάλογα με το ποσοστό της υγρασίας. Μεγάλη ευαισθησία παρατηρήθηκε σε υψηλά ποσοστά υγρασίας στο περιβάλλον (>60%) ενώ σε μεγάλα ποσοστά υγρασίας (>80%) εμφανίστηκε κορεσμός και βραδεία απόκριση-επαναφορά στο επίπεδο αναφοράς.

Σε περιβάλλον υδρογόνου (H_2), παρατηρήθηκε αναμενόμενη μείωση της αντίστασης του αισθητήρα νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου η οποία ήταν ανάλογη της περιεκτικότητάς του. Επίσης τα επίπεδα αναφοράς ήταν σχετικά σταθερά και ο αισθητήρας έδειξε μια ομαλή μετάβαση από το ένα περιβάλλον στο άλλο. Σε υψηλή περιεκτικότητα H_2 (100 mM), ο αισθητήρας εμφάνισε μειωμένη αντίσταση με ολίσθηση όμως του επιπέδου αναφοράς και με μικρότερη γενικά ευαισθησία.

Στην περίπτωση νόθευσης με λίθιο του αισθητήρα νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα πυριτίου παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση του λιθίου στις διατάξεις επιφέρει μείωση της ευαισθησίας, ιδιαίτερα σε περιβάλλον υγρασίας (με μείωση της τάξης του $x/10$), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην εξισορρόπηση των φορέων αγωγιμότητας του ZnO (ηλεκτρόνια) από αυτές του Li (οπές).

Η ανάπτυξη διαφορετικών τύπων αισθητήρων νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού παρουσιάστηκε και αναλύθηκαν οι κύριες εφαρμογές τους συμπεριλαμβανομένων των νανογεννητριών, των αισθητήρων καταπόνησης/παραμόρφωσης, και των αισθητήρων υπεριώδους ακτινοβολίας. Όσον αφορά το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, αναπτύχθηκαν με επιτυχία νανοδομές ZnO σε υποστρώματα δύο διαφορετικών τύπων χαρτιού (απλό και στιλπνό χαρτί) με τη μέθοδο sol-gel και διερευνήθηκε η δομή και των δύο τύπων χαρτιού έτσι ώστε να κατανοηθεί η συνεισφορά του χαρτιού στις διατάξεις ZnO σε ελεγχόμενα επίπεδα υγρασίας.

Το απλό χαρτί χαρακτηρίζεται από τραχεία και πορώδη επιφάνεια οδηγώντας σε μεγαλύτερη απόκριση ανίχνευσης της υγρασίας σε σχέση με το στιλπνό χαρτί που διαθέτει λεία επιφάνεια. Η πορώδης επιφάνεια του χαρτιού απορροφά μόρια νερού με μεγαλύτερο ρυθμό

από τη λεία επιφάνεια καθώς διαθέτει μεγαλύτερο εμβαδό και οι ίνες κυτταρίνης μπορούν να απορροφήσουν και να ελευθερώσουν νερό στο τριχοειδές διάκενο αέρα δίπλα τους, με ελάχιστη ή καθόλου μετάδοση μορίων νερού μεταξύ τους. Επομένως η κάθε περεταίρω κίνηση του νερού γίνεται σχεδόν αποκλειστικά μέσω των διακένων αέρα.

Η απορρόφηση νερού οδηγεί σε μείωση της αντίστασης του χαρτιού. Στις διατάξεις νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του αριθμού των διαδοχικών στρωμάτων επικάλυψης με ZnO οδήγησε σε μείωση της αντίστασης και στους δύο τύπους χαρτιού και ακόμα σε μείωση, έως και ουδετεροποίηση, της απόκρισής τους σε περιβάλλον υγρασίας.

5.2 Προοπτικές

Παρόλο τα εντυπωσιακά αποτελέσματα των νανοδομών ZnO, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές προκλήσεις όπως:

- Αν και έχει γίνει μεγάλη πρόοδος στην ελεγχόμενη σύνθεση των νανοδομών ZnO, υπάρχει ακόμη περιθώριο βελτίωσης όσον αφορά την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Επιπλέον, οι νέες μέθοδοι σύνθεσης παρέχουν ευκαιρίες για διερεύνηση νέας μορφολογίας και κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού των νανοδομών.
- Η απόδοση της μεθόδου εναπόθεσης σχετίζεται επίσης με το μέγεθος, τη σύνθεση και τα ελαττώματα των νανοδομών ZnO. Ο δυνατός έλεγχος της γεωμετρίας και της χημείας των νανοδομών μπορεί να βελτιστοποιήσει περαιτέρω τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων.
- Η διαχείριση του μεγέθους, της δομής και της σταθερότητας των νανοδομών των οξειδίων μετάλλων με ελεγχόμενες συνθήκες σύνθεσης, ιδίως με τη χρήση σύνθεσης χαμηλής θερμοκρασίας αξίζει περαιτέρω διερεύνηση.
- Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η κατανόηση και η μελέτη της κινητικής και της θερμοδυναμικής των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων,
- Η διερεύνηση του ακριβούς μηχανισμού αλλαγής της αγωγιμότητας επιφάνειας μέσω του λιθίου και άλλων προσμίξεων θα οδηγήσει σε νέες δυνατότητες δημιουργίας αισθητήρων με καταλληλότερα επιλεγμένες επιθυμητές ιδιότητες.

Παρόλο που έχει επιτευχθεί πρόοδος των αισθητήρων νανοδομών ZnO σε υπόστρωμα χαρτιού, υπάρχει ακόμα χώρος για τον εμπλουτισμό αυτών των τύπων των αισθητήρων. Μέχρι στιγμής, οι ερευνητές επικεντρώνονταν κυρίως σε εφαρμογές όπως οι νανογεννήτριες, οι αισθητήρες καταπόνησης/παραμόρφωσης και οι αισθητήρες της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ωστόσο, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε νέους τύπους αισθητήρων που θα ευνοούνταν από το εύκαμπτο υπόστρωμα του χαρτιού επικαλυμμένο με νανοδομές ZnO. Για παράδειγμα, οι αισθητήρες νανοδομών ZnO με βάση το χαρτί μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε διάφορα περιβάλλοντα (εργοστασιακά, αγροτικά, έξυπνα συστήματα, κ.τ.λ.) ως αισθητήρες χαμηλού κόστους, βιο-φιλικό και καλά ελεγχόμενων επιθυμητών χαρακτηριστικών.

Επιπλέον, σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αδρανοποίηση ως προς κάποιο περιβάλλον (π.χ. υγρασίας, πτητικών οργανικών ενώσεων), υπάρχει ακόμα ένα μεγάλο εύρος γόνιμης έρευνας για τη διερεύνηση της επίδρασης των μορφολογικών χαρακτηριστικών, της διαδικασίας παρασκευής και των πιθανών μεθόδων αδρανοποίησης, με ταυτόχρονη διατήρηση της επιλεκτικότητας και άλλων χαρακτηριστικών. Ως προς αυτό το σκοπό για παράδειγμα, η ταχεία πρόοδος της ανάπτυξης χαρτιού με επεξεργασμένη νανο-ινώδη κυτταρίνη (nanofibrillated cellulose - NFC) αποτελεί άλλη μια λύση για να ξεπεραστεί αυτό το ζήτημα. Το χαρτί NFC χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλή τραχύτητα επιφανείας της τάξης των νανόμετρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αισθητήρες που βασίζονται σε νανοδομές ZnO σε υπόστρωμα NFC βρίσκονται ακόμα υπό διερεύνηση και αναμένεται ότι θα υπάρχει μεγάλη ερευνητική εξέλιξη προς αυτή την κατεύθυνση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of Physics,” in *A. P. S. A. Meeting*, 1959.
- [2] G. Binnig, “Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, pp. 57–61, 1982.
- [3] D. Eigler and E. Schweizer, “Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope,” *Nature*, vol. 344, pp. 524–526, 1990.
- [4] T. Ebbesen and P. Ajayan, “Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes,” *Nature*, vol. 358, pp. 220–222, 1992.
- [5] J. Qu, Y. Chai, and S. Yang, “A real-time de-noising algorithm for e-noses in a wireless sensor network,” *Sensors*, vol. 9, no. 2, pp. 895–908, 2009.
- [6] H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, and A. Emadi, “Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 6, 2019.
- [7] M. Donarelli and L. Ottaviano, “2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene,” *Sensors (Basel)*, vol. 18, no. 11, 2018.
- [8] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, “Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, 2010.
- [9] G. Fine, L. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, “Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring,” *Sensors*, vol. 10, pp. 5469–5502, 2010.
- [10] S. Bajantri and R. Mathad, “Effect of Energy Band Gap and Substrate Temperature on Gas Sensing Properties of F and PEG-6000 Co-Doped SnO₂ Thin Films,” *Int. J. Pure Appl. Phys.*, vol. 13, no. 2, pp. 219–229, 2017.
- [11] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, pp. 206–217, Mar. 2018.
- [12] W. Li and D. Zhao, “An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 10, pp. 943–946, 2013.
- [13] S. Ashrad, M. Salleh, and M. Yahaya, “Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor for Detection of Volatile Organic Compounds using Titanium Dioxide coated with Dye-porphyrin,” *Solid State Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 75–84, 2008.
- [14] A. Mujahid and F. Dickert, “Surface acousticwave (SAW) for chemical sensing applications of recognition layers,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 12, pp. 1–26, 2017.
- [15] S. Martin, G. Frye, and S. Senturla, “Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and

- film resonance,” *Pubs.Acs.Org*, vol. 66, no. 14, pp. 2201–2219, 1994.
- [16] A. MacDiarmid, “‘Synthetic Metals’: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) Copyright((c)) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001.
- [17] H. Xu, P. Wu, C. Zhu, A. Elbaz, and Z. Gu, “Photonic crystal for gas sensing,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 38, pp. 6087–6098, 2013.
- [18] M. R. Khan and S. Kang, “A high sensitivity and wide dynamic range fiber-optic sensor for low-concentration VOC gas detection,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 12, pp. 23321–23336, 2014.
- [19] B. Troia, A. Paolicelli, F. De, and V. Passaro, “Photonic Crystals for Optical Sensing: A Review,” *Adv. Photonic Cryst.*, 2013.
- [20] H. P. Lang *et al.*, “An artificial nose based on microcantilever array sensors,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 61, no. 1, pp. 663–667, 2007.
- [21] R. Lucklum and P. Hauptmann, “The quartz crystal microbalance: mass sensit,” *Sensors Actuators B*, vol. 70, pp. 30–36, 2000.
- [22] J. Lee and S. Lee, “Electrolytic tilt sensor fabricated by using electroplating process,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 167, no. 1, pp. 1–7, May 2011.
- [23] D. Kohl, “Function and applications of gas sensors,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 125–149, 2001.
- [24] H. Debéda, D. Rebière, J. Pistré, and F. Ménill, “Thick film pellistor array with a neural network post-treatment,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 27, no. 1–3, pp. 297–300, Jun. 1995.
- [25] E. Kanazawa *et al.*, “Metal oxide semiconductor N₂O sensor for medical use,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 72–77, Jun. 2001.
- [26] G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, Apr. 2007.
- [27] J. Eisenstein, “The quantum Hall effect,” *Am. J. Phys.*, vol. 61, no. 2, p. 179, 1993.
- [28] B. I. . Chiou and J. Lee, “Etching of r.f. magnetron-sputtered indium tin oxide films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 7, no. 3, pp. 241–246, 1996.
- [29] T. Schuler and M. Aegerter, “Thin Solid Films 351 (1999) 125,” vol. 351, p. 125, 1999.
- [30] M. Franke, T. Koplin, and U. Simon, “Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?,” *Small*, vol. 2, no. 1, pp. 36–50, 2006.
- [31] K.-S. Weißenrieder and J. Müller, “Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors,” *Thin Solid Films*, vol. 300, no. 1–2, pp. 30–41, May 1997.

- [32] M. Ulrich, C. Kohl, and A. Bunde, "Percolation model of a nanocrystalline gas sensitive layer," *Thin Solid Films*, vol. 391, no. 2, pp. 299–302, 2001.
- [33] W. Göpel and K. Schierbaum, "SnO₂ sensors: current status and future prospects," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 1–12, Jan. 1995.
- [34] B. P. . de Lacy Costello, R. . Ewen, P. R. . Jones, N. . Ratcliffe, and R. K. . Wat, "A study of the catalytic and vapour-sensing properties of zinc oxide and tin dioxide in relation to 1-butanol and dimethyldisulphide," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 61, no. 1–3, pp. 199–207, Dec. 1999.
- [35] C. L. Zhu, Y. J. Chen, R. X. Wang, L. J. Wang, M. S. Cao, and X. L. Shi, "Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α -Fe₂O₃/ZnO heteronanostructures," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 185–189, Jun. 2009.
- [36] D. Yoon, J. Yu, and G. Choi, "CO gas sensing properties of ZnO–CuO composite," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 15–23, Jan. 1998.
- [37] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, and B. . Licznarski, "A new metal oxide catalyst in alcohol condensation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 214, no. 2, pp. 243–249, Jun. 2001.
- [38] B. P. J. De Lacy Costello, R. J. Ewen, N. M. Ratcliffe, and P. S. Sivanand, "Thick film organic vapour sensors based on binary mixtures of metal oxides," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 159–166, 2003.
- [39] F. Lu, Y. Liu, M. Dong, and X. Wang, "Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 66, no. 1, pp. 225–227, 2000.
- [40] S. G. Ansari, P. Boroojerdian, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, and S. K. Kulkarni, "Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles," *Thin Solid Films*, vol. 295, no. 1–2, pp. 271–276, 1997.
- [41] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 135–156, 1995.
- [42] J. Gong, Q. Chen, M. Lian, N. Liu, R. Stevenson, and F. Adami, "Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂ S sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 32–39, 2006.
- [43] N. Van Duy, N. Van Hieu, P. Huy, N. Chien, M. Thamilselvan, and J. Yi, "Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 2, pp. 258–263, 2008.
- [44] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements," *Sensors Actuators B Chem.*,

- vol. 3, no. 2, pp. 147–155, Feb. 1991.
- [45] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, and Y. Wu, “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers,” *Source Stat. Sci. Stat. Sci.*, vol. 40, no. 2009, pp. 593–612, 2016.
 - [46] R. Ried, S. Member, E. Kim, D. Hong, and R. Muller, “Piezoelectric Microphone with On-Chip CMOS Circuits,” *J. MICROELECTROMECHANICAL Syst.*, vol. 2, no. 3, pp. 111–120, 1993.
 - [47] M. Komatsu, N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, and H. Haneda, “Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 189, no. 3–4, pp. 349–352, Apr. 2002.
 - [48] C. Klingshirn, “ZnO: Material, Physics and Applications,” *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, 2007.
 - [49] A. . et al. McHale, “Phase Equilibria Diagrams, Volume XII Oxides,” in *The American Ceramic Society*, 1996.
 - [50] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
 - [51] X. Wang, M. Ahmad, and H. Sun, “Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: Solution phase synthesis and applications,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 1–24, 2017.
 - [52] Y. Kaneti *et al.*, “Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: Experimental and theoretical studies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 23, pp. 11471–11480, 2014.
 - [53] O. Lupan, G. Chai, and L. Chow, “Fabrication of ZnO nanorod-based hydrogen gas nanosensor,” *Microelectronics J.*, vol. 38, no. 12, pp. 1211–1216, Dec. 2007.
 - [54] J. X. Wang *et al.*, “A two-step hydrothermally grown ZnO microtube array for CO gas sensing,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 88, no. 4, pp. 611–615, 2007.
 - [55] O. Lupan *et al.*, “Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1417–1422, 2009.
 - [56] C. Wang, X. Chu, and M. Wu, “Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 113, no. 1, pp. 320–323, 2006.
 - [57] X. Wen *et al.*, “ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: Synthesis, characterization, and applications,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15303–15308, 2005.
 - [58] D. Gruber, F. Kraus, and J. Müller, “A novel gas sensor design based on CH₄/H₂/H₂O plasma etched ZnO thin films,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 92, no. 1–2, pp. 81–89, Jul. 2003.
 - [59] A. Wei, L. Pan, and W. Huang, “Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv.*

- Technol.*, vol. 176, no. 18, pp. 1409–1421, 2011.
- [60] W. Xudong, D. Yong, L. Zhou, S. Jinhui, and L. Zhong, “Single-crystal mesoporous ZnO thin films composed of nanowalls,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 5, pp. 1791–1794, 2009.
 - [61] H. Ra, K. Choi, J. Kim, Y. Hahn, and Y. Im, “Fabrication of ZnO nanowires using nanoscale spacer lithography for gas sensors,” *Small*, vol. 4, no. 8, pp. 1105–1109, 2008.
 - [62] L. Li *et al.*, “In situ growth of ZnO nanowires on Zn comb-shaped interdigitating electrodes and their photosensitive and gas-sensing characteristics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 12, pp. 3971–3975, 2012.
 - [63] N. Zhang, K. Yu, Q. Li, Z. Q. Zhu, and Q. Wan, “Room-temperature high-sensitivity H₂S gas sensor based on dendritic ZnO nanostructures with macroscale in appearance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, 2008.
 - [64] Z. Fan and J. G. Lu, “Gate-refreshable nanowire chemical sensors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 12, pp. 1–3, 2005.
 - [65] F. V. Farmakis *et al.*, “Field-effect transistors with thin ZnO as active layer for gas sensor applications,” *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 1035–1038, May 2008.
 - [66] R. Martins *et al.*, “Zinc oxide as an ozone sensor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 3, pp. 1398–1408, 2004.
 - [67] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, and T. H. Wang, “Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 26, pp. 6389–6391, 2004.
 - [68] J. Park, S. Choi, and S. Kim, “Fabrication of a highly sensitive chemical sensor based on ZnO nanorod arrays,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 353–359, 2010.
 - [69] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi, and J. G. Park, “On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 168–173, 2009.
 - [70] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide-from synthesis to application: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
 - [71] Z. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications Zhong,” *J. Phys. Condens. MATTER*, vol. 16, pp. R829–R858, 2004.
 - [72] Z. Wang, *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*. Georgia Institute of Technology, 2011.
 - [73] S. Sepulveda-Guzman, B. Reesha-Jayan, E. de la Rosa, A. Torres-Castro, V. Gonzalez-Gonzalez, and M. Jose-Yacaman, “Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 172–178, 2009.
 - [74] M. Malik, M. Wani, and M. Hashim, “Microemulsion method: A novel

- route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update,” *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 397–417, 2012.
- [75] J. Lin, C. Lee, and K. Ho, “Zinc oxide synthesis via a microemulsion technique: Morphology control with application to dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1270–1273, 2012.
- [76] W. Wang, Z. Liao, Y. Wang, X. Wu, F. Qu, and X. Zhang, “Hydrothermal synthesis of highly symmetric 26-facet Cu₂O polyhedra,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, no. 3, pp. 300–304, 2011.
- [77] X. Zhao, F. Lou, M. Li, X. Lou, Z. Li, and J. Zhou, “Sol-gel-based hydrothermal method for the synthesis of 3D flower-like ZnO microstructures composed of nanosheets for photocatalytic applications,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5507–5514, 2014.
- [78] P. Kakoty and M. Bhuyan, “Fabrication of Micromachined SnO₂ Based MOS Gas Sensor with Inbuilt Microheater for Detection of Methanol,” *Sensors Transducers J.*, vol. 204, pp. 58–67, 2016.
- [79] V. E. Bochenkov and G. B. Sergeev, “Preparation and chemiresistive properties of nanostructured materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 245–254, 2005.
- [80] D. Lange, C. Hagleitner, A. Hierlemann, O. Brand, and H. Baltes, “Complementary metal oxide semiconductor cantilever array on a single chip: Mass-sensitive detection of volatile organic compounds,” *Anal. Chem.*, vol. 74, pp. 3084–3095, 2002.
- [81] A. Hierlemann, O. Brand, C. Hagleitner, and H. Baltes, “Microfabrication techniques for chemical/biosensors,” *Proc. IEEE*, vol. 91, no. 6, pp. 839–863, 2003.
- [82] C. Jaeger, “Lithography,” in *Introduction to Microelectronic Fabrication, 2nd edition*, Upper Saddle River, USA: Prentice Hall, 2002.
- [83] J. Shie and Y. Yang, “Optimizations of a photoresist coating process for photolithography in wafer manufacture via a radial basis neural network: A case study,” *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 7, pp. 1664–1670, Jul. 2008.
- [84] G. Whitesides, E. Ostuni, X. Jiang, and D. Ingber, “Soft Lithography in Biology,” *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 3, pp. 335–73, 2001.
- [85] J. Chen, C. Hsieh, C. Huang, P. M. Li, S. Kuo, and F. Chang, “Using solvent immersion to fabricate variably patterned poly(methyl methacrylate) brushes on silicon surfaces,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 22, pp. 8729–8736, 2008.
- [86] K. Williams and R. Muller, “Etch rates for micromachining processing,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 5, no. 4, pp. 256–269, 1996.
- [87] N. Asar, A. Erol, S. Okur, and M. C. Arikan, “Morphology-dependent humidity adsorption kinetics of ZnO nanostructures,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 187, pp. 37–42, 2012.

- [88] S. P. Chang *et al.*, “A ZnO nanowire-based humidity sensor,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 47, no. 6, pp. 772–778, 2010.
- [89] A. Erol, S. Okur, B. Comba, Ö. Mermer, and M. Ç. Arikan, “Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 145, no. 1, pp. 174–180, 2010.
- [90] Z. Chen and C. Lu, “Humidity sensors: A review of materials and mechanisms,” *Sens. Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 274–295, 2005.
- [91] R. Jaaniso and O. K. Tan, “Semiconductor gas sensors,” *Semicond. Gas Sensors*, vol. 2, pp. 1–552, 2013.
- [92] J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P. O. Käll, R. Yakimova, and A. L. Spetz, “ZnO nanoparticles or ZnO films: A comparison of the gas sensing capabilities,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 137, no. 1, pp. 94–102, 2009.
- [93] B. S. M. Engineering and H. L. Tuller, “Properties and Sensor Performance of Zinc Oxide Thin Films by Submitted to the Department of Materials Science and Engineering in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Electronic , Photonic , and Magnetic Materi,” *Ceramics*, 2003.
- [94] N. Shakti, C. Devi, A. K. Patra, P. S. Gupta, and S. Kumar, “Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–6, 2018.
- [95] S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, and J. H. Boo, “Study on the doping effect of Li-doped ZnO film,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5586–5589, 2008.
- [96] S. Shin, Y. Kim, M. Lee, J. Jung, J. Seol, and J. Nah, “Lithium-doped zinc oxide nanowires-polymer composite for high performance flexible piezoelectric nanogenerator,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10844–10850, 2014.
- [97] H. Hsu, D. Lin, C. Lu, T. Ko, and H. Chen, “Effect of lithium doping on microstructural and optical properties of zno nanocrystalline films prepared by the sol-gel method,” *Crystals*, vol. 8, no. 5, 2018.
- [98] W. Water, S. Chu, Y. Juang, and S. Wu, “Li₂CO₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 998–1003, Dec. 2002.
- [99] K. Meziane, A. Elhichou, A. Elhamidi, A. Almaggoussi, and M. Chhiba, “Synthesis of lithium doped zinc oxide by sol gel,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 758, no. 1, 2016.
- [100] R. Rakkesh and S. Balakumar, “Structural, electrical transport and optical studies of Li ion doped ZnO nanostructures,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 8, no. 1, pp. 7–13, 2014.
- [101] J. Lee *et al.*, “P-type conduction characteristics of lithium-doped ZnO nanowires,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 36, pp. 4183–4187, 2011.

- [102] C. L. Hsu, K. C. Chen, T. Y. Tsai, and T. J. Hsueh, “Fabrication of gas sensor based on p-type ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 182, pp. 190–196, 2013.
- [103] P. Ruankham, T. Sagawa, S. H., and S. Yoshikawa, “Supramolecular catalysis : a rapidly expanding and fascinating research,” pp. 1–48.
- [104] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, “Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 15, pp. 1–10, 2005.
- [105] J. I. Sohn *et al.*, “Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 97–104, 2013.
- [106] P. Song, Y. Wang, and X. Liu, “Flexible physical sensors made from Paper substrates integrated with zinc oxide nanostructures,” *Flex. Print. Electron.*, vol. 2, no. 3, 2017.
- [107] C. Zhao, M. Thuo, and X. Liu, “A microfluidic paper-based electrochemical biosensor array for multiplexed detection of metabolic biomarkers,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 5, 2013.
- [108] D. Zang, L. Ge, M. Yan, X. Song, and J. Yu, “Electrochemical immunoassay on a 3D microfluidic paper-based device,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 39, pp. 4683–4685, 2012.
- [109] X. Li, C. Zhao, and X. Liu, “A paper-based microfluidic biosensor integrating zinc oxide nanowires for electrochemical glucose detection,” *Microsystems Nanoeng.*, vol. 1, pp. 1–7, 2015.
- [110] P. Khiabani, A. Soeriyadi, P. Reece, and J. Gooding, “Paper-Based Sensor for Monitoring Sun Exposure,” *ACS Sensors*, vol. 1, no. 6, pp. 775–780, 2016.
- [111] A. Gimenez and J. Ya, “ZnO - Paper Based Photoconductive UV Sensor,” vol. 2, no. 3, pp. 282–287, 2011.
- [112] X. Li, Y. Wang, C. Zhao, and X. Liu, “Paper-based piezoelectric touch pads with hydrothermally grown zinc oxide nanowires,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22004–22012, 2014.
- [113] X. Li, Y. Wang, A. Lu, and X. Liu, “Controllable hydrothermal growth of ZnO nanowires on cellulose paper for flexible sensors and electronics,” *IEEE Sens. J.*, vol. 15, no. 11, pp. 6100–6107, 2015.
- [114] J. Hong, J. Bae, Z. Wang, and R. Snyder, “Room-temperature, texture-controlled growth of ZnO thin films and their application for growing aligned ZnO nanowire arrays,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, 2009.
- [115] K. Kim, K. Lee, J. Seo, B. Kumar, and S. Kim, “Paper-based piezoelectric nanogenerators with high thermal stability,” *Small*, vol. 7, no. 18, pp. 2577–2580, 2011.
- [116] A. Kumar *et al.*, “Flexible ZnO-cellulose nanocomposite for multisource energy conversion,” *Small*, vol. 7, no. 15, pp. 2173–2178, 2011.

- [117] Y. Qiu *et al.*, “Controlled growth of ZnO nanorods on common paper substrate and their application for flexible piezoelectric nanogenerators,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 6, pp. 2649–2656, 2014.
- [118] H. Gullapalli *et al.*, “Flexible piezoelectric zno-paper nanocomposite strain sensor,” *Small*, vol. 6, no. 15, pp. 1641–1646, 2010.
- [119] E. S. Nour *et al.*, “Low-Frequency Self-Powered Footstep Sensor Based on ZnO Nanowires on Paper Substrate,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [120] A. Arena, N. Donato, G. Saitta, A. Bonavita, G. Rizzo, and G. Neri, “Flexible ethanol sensors on glossy paper substrates operating at room temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, 2010.
- [121] J. Sarfraz, A. Määttänen, P. Ihalainen, M. Keppeler, M. Lindén, and J. Peltonen, “Printed copper acetate based H₂S sensor on paper substrate,” *Sensors Actuators, B Chem.*, 2012.
- [122] H. Liu *et al.*, “Physically Flexible, Rapid-Response Gas Sensor Based on Colloidal Quantum Dot Solids,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2718–2724, May 2014.
- [123] E. Comini and G. Sberveglieri, “Metal oxide nanowires as chemical sensors,” *Materials Today*. 2010.
- [124] M. Segev-Bar and H. Haick, “Flexible Sensors Based on Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8366–8378, Oct. 2013.
- [125] A. Bearzotti *et al.*, “Alcohol vapor sensory properties of nanostructured conjugated polymers,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 47, p. 474207, 2008.
- [126] I. Fratoddi, A. Bearzotti, I. Venditti, C. Cametti, and M. V. Russo, “Role of nanostructured polymers on the improvement of electrical response-based relative humidity sensors,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2016.
- [127] M. Mraović, T. Muck, M. Pivar, J. Trontelj, and A. Pleteršek, “Humidity sensors printed on recycled paper and cardboard,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 8, pp. 13628–13643, 2014.
- [128] Y. Feng, L. Xie, Q. Chen, and L. Zheng, “Low-Cost Printed Chipless RFID Humidity Sensor Tag for Intelligent Packaging,” *IEEE Sens. J.*, vol. 15, no. 6, pp. 3201–3208, 2015.
- [129] G. Chitnis and B. Ziaie, “Waterproof Active Paper via Laser Surface Micropatterning of Magnetic Nanoparticles,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4435–4439, Sep. 2012.
- [130] Z. Song, J. Tang, J. Li, and H. Xiao, “Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity,” *Carbohydr. Polym.*, 2013.
- [131] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, and T. Saji, “Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and

- Transparency,” *Langmuir*, vol. 28, no. 10, pp. 4605–4608, Mar. 2012.
- [132] D. Stanssens, H. Van Den Abbeele, L. Vonck, G. Schoukens, M. Deconinck, and P. Samyn, “Creating water-repellent and super-hydrophobic cellulose substrates by deposition of organic nanoparticles,” *Mater. Lett.*, 2011.
- [133] R. Bollström, F. Pettersson, P. Dolietis, J. Preston, R. Österbacka, and M. Toivakka, “Impact of humidity on functionality of on-paper printed electronics,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 9, p. 94003, 2014.
- [134] E. Koutzagioti, C. Ntalos, G. Tsamis, C. Makarona, “Low-cost multifunctional bioinspired wood coatings based on ZnO nanostructures,” in *E-MRS Spring Meeting*, 2015.
- [135] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslim, and G. Y. Wang, “Structure study of electrodeposited ZnO nanowires,” *Microelectronics J.*, 2005.
- [136] M. Guo, P. Diao, X. Wang, and S. Cai, “The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films,” *J. Solid State Chem.*, 2005.
- [137] G. Oskam, “Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 161–164, 2006.
- [138] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, and H. Zhou, “The Fabrication of an Upright-Standing Zinc Oxide Nanosheet for Use in Dye-Sensitized Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 2091–2094, Sep. 2005.
- [139] M. Saito and S. Fujihara, “Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 280–283, 2008.
- [140] S. K. Mahadeva, S. Yun, and J. Kim, “Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose-polypyrrole nanocomposite,” *Sensors Actuators, A Phys.*, 2011.
- [141] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, and M. Meyyappan, “Carbon Nanotube Based Humidity Sensor on Cellulose Paper,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 41, pp. 22094–22097, Oct. 2012.
- [142] M. Balde, A. Vena, and B. Sorli, “Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2015.
- [143] E. M. Amin, M. S. Bhuiyan, N. C. Karmakar, and B. Winther-Jensen, “Development of a Low Cost Printable Chipless RFID Humidity Sensor,” *IEEE Sens. J.*, vol. 14, no. 1, pp. 140–149, 2014.
- [144] G. Niarchos *et al.*, “Humidity sensing properties of paper substrates and their passivation with ZnO nanoparticles for sensor applications,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 3, 2017.